

三种柚子精油的香味特征及挥发性成分

洪鹏¹, 陈峰^{1, 2}, 杨远帆^{1, 3, 4}, 陈艳红^{1, 3, 4}, 蔡慧农^{1, 3, 4}, 倪辉^{1, 3, 4}

(1. 集美大学生物工程学院, 福建厦门 361021) (2. 美国克莱姆森大学食品科学、营养与包装科学系, 美国南卡罗琳州 29634) (3. 福建省高校食品微生物与酶工程技术研究中心, 福建厦门 361021)
(4. 厦门市食品与生物工程技术研究中心, 福建厦门 361021)

摘要: 为阐明我国主要柚类水果精油的品质特征, 运用感官评价和气质联用 (GC-MS) 研究琯溪蜜柚、沙田柚和梁平柚果皮精油的香味特征和挥发性成分。感官评价结果显示, 三种柚子精油香型相似, 其中琯溪蜜柚精油风味浓郁且伴有强烈的花香味, 沙田柚精油有一定的薄荷味, 梁平柚精油则有强烈柚香味和甜味。GC-MS 结果显示, 虽然三种柚子精油的主要成分均为 *d*-柠檬烯 (476,150-741,595 $\mu\text{g/mL}$)、 β -月桂烯 (13,859-207,255 $\mu\text{g/mL}$), 但琯溪蜜柚精油含有更高浓度的 β -月桂烯、沉香醇以及醛类成分。香气值 (OAVs) 分析表明琯溪蜜柚精油 (5,015,965) 远高于沙田柚香气值 (1,307,088) 和梁平柚精油香气值 (1,159,532), 同时琯溪蜜柚精油中强烈的花香味主要来源于 β -月桂烯 (2,093,489) 和沉香醇 (387,578)。研究结果说明三种柚子精油主要香气轮廓及成分相似, 但不同种类精油间存在特征性差异。该研究结果为我国柚子精油的综合开发利用提供参考。

关键词: 柚子精油; 感官评价; 气质联用; 香气值; 统计学分析

文章编号: 1673-9078(2014)10-274-281

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.10.046

Sensory Characteristics and Volatile Components of Three Pummelo (*Citrus maxima*) Essential Oils

HONG Peng¹, CHEN Feng^{1,2}, YANG Yuan-fan^{1,3,4}, CHEN Yan-hong^{1,3,4}, CAI Hui-nong^{1,3,4}, NI Hui^{1,3,4}

(1. College of Bioengineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

(2. Department of Food, Nutrition and Package Science, Clemson University, South Carolina 29634, United States)

(3. Research Center of Food Microbiology and Enzyme Engineering Technology of Fujian Province, Xiamen 361021, China) (4. Research Center of Food Biotechnology of Xiamen City, Xiamen 361021, China)

Abstract: To investigate the quality of essential oils (EOs) of the major pummelo (*Citrus maxima*) fruits in China, the sensory characteristics and volatile components of the essential oils (EOs) of Guan Xi, Sha Tian, and Liang Ping pummelos were analyzed by sensory evaluation and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results of the sensory evaluation showed that the three EOs had similar aroma. Guan Xi pummelo EO had a strong floral scent, while the aroma of Sha Tian pummelo EO was similar to mint. Liang Ping pummelo EO had a relatively strong citrus and sweet scent. The GC-MS results showed that although the three types of EOs contain the same major volatile constituents, e.g., *d*-limonene (476, 150-741, and 595 $\mu\text{g/mL}$) and β -myrcene (13, 859-207, and 255 $\mu\text{g/mL}$), Guan Xi pummelo EO had higher concentrations of β -ocimene, linalool, and some aldehydes. The odor activity values (OAVs) showed that Guan Xi pummelo EO (5,015,965) had a much higher OAV than Sha Tian (1,307,088) and Liang Ping (1,159,532) pummelo EOs. Furthermore, the strong floral scent of Guan Xi pummelo EO mainly originated from β -myrcene (2,093,489) and linalool (387,578). The results indicated that although the three pummelo EOs had similar aroma and volatile components, their qualities differed to a certain extent. These results provide a theoretical basis for further comprehensive development and utilization of pummelo EOs in China.

Key words: pummelo essential oils; sensory evaluation; gas chromatography-mass spectrometry; odor activity values; statistical analysis

收稿日期: 2014-03-31

基金项目: 国家自然科学基金 (31271914); 厦门市杰出青年科学基金 (3502220126008); 集美大学科研创新团队基金 (2010A006)

作者简介: 洪鹏 (1992-), 男, 硕士在读, 研究方向: 食品科学

通讯作者: 倪辉 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品生物化学和食品化学

柑橘类植物是重要经济作物, 其果实不仅具有良好的鲜食价值, 还具有重要的加工价值, 是生产果汁、香精油及黄酮类活性物质的良好原料。柑橘属精油是柑橘果实重要的加工产品之一, 具有柑橘特有的芳香风味, 主要表现清香味、柚香味。它是世界范围内使用最为广泛的一种精油, 常用于食品中的香味剂, 包

括酒精和非酒精饮料、糖果等；在制药工业中，香精油被用做调味剂来掩盖药物中不愉快的味道；在香水和化妆品中，它们常常被用于多种制备剂^[1]。相关研究表明，柑橘属植物精油具有广谱的杀虫、抗菌及抗病毒性能，还可强烈抑制黄曲霉素的产生，且对大型哺乳动物影响很小。^[2~3]此外，柑橘精油还具备多种保健功能，如，抗氧化、祛痰、止咳、平喘等作用。^[4]

不同产区和不同品种的柑橘精油在品质方面存在一定的差异。Jorry^[5]测定了三种柑橘类水果（印尼坤甸橙，印度脐橙和菲律宾柑橘）的挥发性成分，并发现它们最主要的成分为柠檬烯，印度脐橙和菲律宾柑橘分别具有典型的甜橙和柑橘风味，而印尼坤甸橙则表现出自身独特的风味。Cheong^[6]对马来西亚，菲律宾和越南三地黄金柑皮挥发性成分进行检测，发现三种精油主要成分均为柠檬烯和 β -月桂烯等成分，但一些含量较小的成分有着显著不同。

柚子（*Citrus maxima*）属于亚热带常绿乔木果树，芸香科柑橘属原生柑橘亚科柚类，在我国有着悠久的栽培历史，根据地理、气候和品种类型的自然组合，我国柚类形成了三个中心产区^[7]，包括东南沿海柚区、华南柚区和西南柚区。近年来，随着柚类水果种植面积和产量不断增长，柚子加工业也得到了快速发展，占柚子鲜重40%左右的柚皮，也随之成为柚子综合利用的研究热点。^[8]

虽然国内外学者对一些柑橘精油进行了深入研究，但有关柚子精油的研究较少。在前期研究中，我们发现琯溪蜜柚精油的主要成分是柠檬烯和 β -月桂烯，然而未有研究对中国主要柚类精油品进行成分及风味分析，因此，本论文的主要目的是研究我国三大主产区中产量最大的柚子品种（琯溪蜜柚、沙田柚和梁平柚）的香气及成分差异，阐明我国主要柚子品种的精油品质，为柚子精油的开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料及精油制备

琯溪蜜柚购于福建省平和县，沙田柚购于广西省平乐县，梁平柚购于重庆市梁平县。在提取精油时，随机选取完全成熟、大小适中、色泽相近的果实10个，用手将柚子精油挤压至放于冰浴上的饱和氯化钠溶液中，油水混合物经高速离心（10000 r/min）5 min，使油水分层，加无水硫酸钠脱水得到精油样品，-20℃保存。

1.2 试剂及标样

色谱纯正己烷购于瑞典欧森巴克化学公司；正构烷烃标准品（C₈-C₂₀）购于美国 Sigma-Aldrich 公司（St. Louis, MO, USA）；33种标准品（ α -蒎烯、 β -蒎烯、桉烯、 β -月桂烯、 α -水芹烯、辛醛、d-柠檬烯、Z- β -罗勒烯、E- β -罗勒烯、萜品油烯、沉香醇、壬醛、Z-氧化柠檬烯、E-氧化柠檬烯、香茅醛、 α -松油醇、癸醛、E-香芹醇、橙花醇、Z-香芹醇、橙花醛、香叶醛、吲哚、乙酸橙花酯、乙酸香叶酯、月桂醛、E-石竹烯、 α -丁香烯、十二烯醛、巴伦西亚橘烯、橙花叔醇、Z-法尼醇和圆柚酮）购于美国 Sigma-Aldrich 公司（St. Louis, MO, USA）或英国 Alfa Aesar 公司（Heysham, Lancashire, U.K.），内标苯甲酸乙酯、二甲基丁酸乙酯购于美国 Sigma-Aldrich 公司（St. Louis, MO, USA），其它试剂均购于国药集团上海化学试剂有限公司。

1.3 设备与仪器

QP-2010 Plus 气相色谱质谱串联仪及 Rtx-5MS（60 m×0.32 mm×0.25 μ m）色谱柱，日本岛津公司；BS223S 电子分析天平，赛多利斯科学仪器厂；D2012 小型高速离心机，北京大龙兴创仪器有限公司；RO-03A 制冰机，深圳市日欧制冷设备有限公司；BC-318A 海尔冰柜，青岛海尔特种电冰柜有限公司。

1.4 精油气味的感官评价

根据相关文献^[9~10]和 ISO 8589，对三种精油风味进行对比评价。室温保持在 20±3℃之间，相对湿度在 50%~75%之间（ISO 8589 感官检验），室内无其它气体干扰并保持通风。样品（20 μ L 精油经乙醇稀释 10 倍至 200 μ L）放置冰盒内保持低温。每次评价时吸取 10 μ L 稀释液至辨香纸，经 90 s 后通过 6 个评价员进行评价，其中前调为 2 min 时的气味特征，基调为 30 min 时的气味特征，尾调为 120 min 时的气味特征。

1.5 精油成分的气质联用（GC/MS）分析

色谱条件：气相色谱柱为 Rtx-5MS 色谱柱（60 m×0.32 mm×0.25 μ m）。载气为高纯氮气（纯度 99.999%），柱流量 3 mL/min，分流比 1:5。

升温程序：100 倍稀释精油：程序升温，进样口温度为 250℃，初始温度 50℃保持 3 min，以 5℃/min 的升温速度升温至 200℃，在 200℃保持 1.5 min。5000 倍稀释精油：程序升温，进样口温度为 250℃，初始温度 50℃保持 1 min，以 10℃/min 的升温速度升温至 200℃，在 150℃保持 0.5 min。

质谱条件：离子源温度 250℃，电离方式 EI，电离能量 0.82 kV，接口温度 250℃，扫描范围 29~500

m/z, 溶剂延迟时间 3.5 min。

定性: 33 种成分通过标准品定性比对进行精确定性, 其余成分通过对谱库 (NIST08、NIST08s、FFNSC1.3) 进行相似度检索和特征峰分析, 并参考有关文献报道的保留指数进行综合定性。

定量: α -蒎烯和 β -蒎烯等 33 种成分通过标准曲线定量 (SIM 模式, 内标法, 其中二甲基丁酸乙酯 (特征碎片为 57) 定量 d-柠檬烯和 β -月桂烯, 苯甲酸乙酯 (特征碎片为 105) 定量除 d-柠檬烯和 β -月桂烯以外的其他成分)。其余无标准品的成分通过内标苯甲酸乙酯定量。

1.6 香气值分析

香气值计算通过公式:

$$\text{香气值(OAVs)} = \frac{\text{嗅感物质浓度}}{\text{阈值}}$$

成分阈值由相关文献^[11~12]得到。

1.7 统计分析

参考相关文献^[2, 13], 使用 SPSS 19.0 (IBM 公司, 美国) 对各精油成分进行聚类分析, 聚类方法用组间距离, 度量标准用余弦度量相似性, 并绘制聚类分析树状图。

2 结果与讨论

2.1 三种柚子精油的气味描述

表 1 各精油香味特征描述结果

Table 1 Aroma characteristics of essential oils

精油品种	气味特征			整体风味
	前调	基调	尾调	
琯溪蜜柚精油	清香味、柚香味	柚香味、花香味、甜味、油脂味	柚香味	风味最强, 花香味浓郁
沙田柚精油	清香味、柚香味	柚香味、薄荷味、花香味	柚香味	气味均一, 有薄荷味
梁平柚精油	柚香味、清香味	柚香味、花香味	柚香味	气味均一

各精油的气味描述结果 (见表 1)。感官评价表明, 琯溪蜜柚精油风味强度更高, 主要表现为清香味、柚香味和花香味, 伴有甜味和油脂味。沙田柚精油气味均一, 主要表现为清香味和柚香味, 伴有一定的薄荷味。梁平柚精油气味均一主要表现出浓郁的柚香味。三种柚子精油都具有明显的柚香味、清香味和花香味, 这些气味描述与相关文献关于柑橘类精油风味报道相一致^[9, 11]。

三种精油中还存在许多其它挥发性成分。

2.2 三种柚子精油的挥发性成分分析

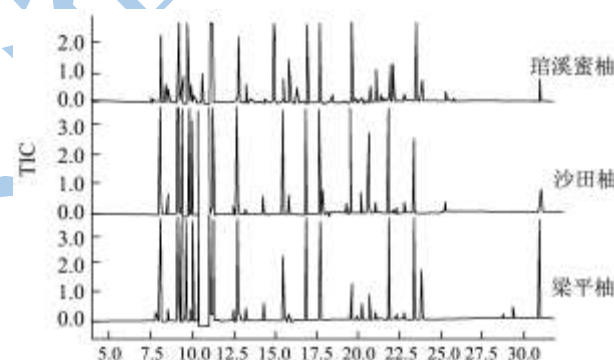


图 2 各精油稀释 100 倍的总离子流图

Fig.2 TIC of essential oils diluted by 100 times

注: 其中琯溪蜜柚精油图中截去了 d-柠檬烯和 β -月桂烯, 沙田柚和梁平柚精油图中只截去 d-柠檬烯。

根据标准品对照及参考相应的参考文献并结合数据库搜索信息共鉴定出 46 种挥发性成分 (表 2), 其中琯溪蜜柚精油中鉴定出挥发性物质 41 种, 沙田柚精油中的挥发性成分 25 种, 梁平柚精油中的挥发性成分为 24 种。在 46 种挥发性成分中萜烯类化合物共 20 种, 醇类化合物共 9 种, 醛类化合物 9 种, 酮类化合物共 1 种, 酯类化合物共 3 种, 萜烯类氧化物共 3 种, 其它化合物共 1 种。进一步测定这些成分的浓度, 结果 (表 3) 表明三种精油最主要的成分均为柠檬烯和 β -月桂烯, 此外还有 α -蒎烯、 β -蒎烯和桉烯等成分, 这与 Jorry^[5]、Cheong^[6]等相关柑橘类果皮挥发性成分的

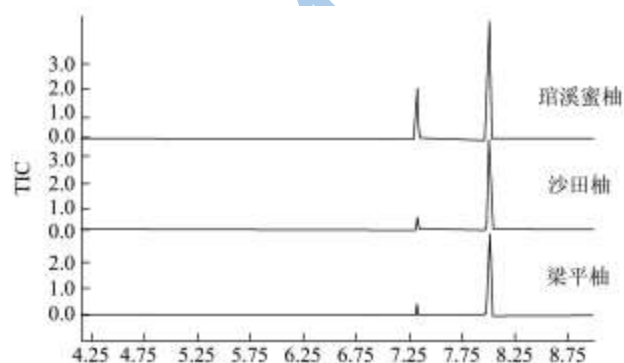


图 1 各精油稀释 5000 倍的总离子流图

Fig.1 TIC of essential oils diluted by 5000 times

三种柚子精油通过正己烷稀释 5000 倍后用 GC-MS 分析的总离子流图 (图 1) 表明三种精油中都含有两种最主要成分。各精油稀释 100 倍的 GC-MS 分析结果表明 (图 2), 除图 1 所示两种主要成分外,

测定结果相一致。

表2 柚子精油挥发性成分的鉴定结果

Table 2 Identification of the volatile components of the pummelo essential oils

序号	挥发性成分鉴定结果	保留时间/min	保留指数 ^a	保留指数 ^b	鉴定依据
1	α-蒎烯	8.14	934	938	Std P ^[11]
2	桉烯	9.22	974	979	Std P ^[11]
3	β-蒎烯	9.34	977	982	Std P ^[11]
4	β-月桂烯	9.45	992	994	Std P ^[11]
5	α-水芹烯	9.98	1005	1011	Std P ^[11]
6	辛醛	10.08	1006	1014	Std P ^[11]
7	乙酸己酯	10.40	1022	1022	MS P ^[11]
8	d-柠檬烯	10.65	1030	1038	Std P ^[11]
9	Z-β-罗勒烯	10.99	1041	1055	Std P ^[11]
10	β-水芹烯	11.05	1044	1035	MS P ^[11]
11	E-β-罗勒烯	11.25	1048	1055	Std P ^[11]
12	萜品油烯	12.55	1090	1090	Std P ^[11]
13	沉香醇	12.81	1102	1107	Std P ^[11]
14	壬醛	12.94	1105	1116	Std P ^[11]
15	Z-氧化柠檬烯	13.89	1136	1143	Std P ^[11]
16	E-氧化柠檬烯	14.01	1141	1148	Std P ^[11]
17	香茅醛	14.38	1155	1164	Std P ^[11]
18	α-松油醇	15.56	1193	1190	Std P ^[11]
19	癸醛	15.88	1207	1216	Std P ^[11]
20	E-香芹醇	16.35	1221	1214	Std P ^[14]
21	紫苏醛	16.89	1223	1284	MS P ^[2]
22	橙花醇	16.56	1230	1234	Std P ^[2]
23	Z-香芹醇	16.57	1233	1225	Std P ^[14]
24	橙花醛	16.94	1243	1251	Std P ^[11]
25	香叶醛	17.76	1273	1281	Std P ^[11]
26	柠檬	18.45	1296	1312	Std P ^[11]
27	榄香烯	19.66	1341	1338	MS P ^[11]
28	异蒲勒醇	19.82	1347	1347	MS P ^[11]
29	乙酸橙花酯	20.24	1366	1366	Std P ^[11]
30	α-古巴烯	20.60	1380	1380	MS P ^[11]
31	乙酸香叶酯	20.72	1386	1385	Std P ^[11]
32	月桂醛	21.38	1410	1418	Std P ^[11]
33	E-石竹烯	21.94	1425	1424	Std P ^[11]
34	β-毕澄茄烯	22.09	1434	1391	MS P ^[11]
35	法尼烯	22.13	1438	1445	MS P ^[11]
36	α-丁香烯	22.75	1459	1447	Std P ^[11]
37	十二烯醛	22.88	1468	1477	Std P ^[11]
38	香橙烯	23.09	1471	1470	MS P ^[11]
39	大根香叶烯	23.33	1487	1487	MS P ^[11]

40	巴伦西亚橘烯	23.77	1499	1497	Std P ^[15]
41	双环杜鹃烯	23.82	1502	1505	MS P ^[11]
42	α-衣兰油烯	23.43	1505	1505	MS P ^[11]
43	d-橙花叔醇	25.17	1560	1567	MS P ^[15]
44	橙花叔醇	25.28	1567	1567	Std P ^[11]
45	Z,Z-法尼醇	28.90	1726	-	Std
46	圆柚酮	30.97	1815	1824	Std P ^[11]

注：保留时间、保留指数为 Rtx-5MS 色谱柱结果，保留指数^a是计算得到数值，保留指数^b为文献中数值，Std 为标准品鉴定结果，MS 为质谱检测结果，P 为参考文献。

表3 柚子精油挥发性成分的定量结果

Table 3 Quantification of volatile components of the pummelo essential oils

序号	挥发性成分鉴定结果	校正因子	捐溪蜜柚精油/(μg/mL)	梁坪柚精油/(μg/mL)	沙田柚精油/(μg/mL)
1	α-蒎烯	51.70	2014±29	3998±65	4406±192
2	桉烯	79.40	2745±124	2318±72	3215±156
3	β-蒎烯	43.10	5741±259	3279±46	6743±273
4	β-月桂烯	43.60	207255±6070	13859±243	15125±245
5	α-水芹烯	56.80	296±12	nd	nd
6	辛醛	162.00	816±26	54±25	296±16
7	乙酸己酯	-	146±26	66±23	96±34
8	d-柠檬烯	40.60	476150±640674	1595±840070	9741±2347
9	Z-β-罗勒烯	107.00	141±18	76±19	477±20
10	β-水芹烯	-	nd	352±62	57±21
11	E-β-罗勒烯	107.00	6540±196	2107±23	1686±89
12	萜品油烯	94.70	125±36	nd	nd
13	沉香醇	122.00	3101±140	1194±27	1520±95
14	壬醛	106.00	128±26	nd	nd
15	Z-氧化柠檬烯	565.00	128±35	nd	nd
16	E-氧化柠檬烯	354.00	79±23	nd	nd
17	香茅醛	96.30	130±35	90±23	103±21
18	α-松油醇	65.80	489±19	361±45	489±27
19	癸醛	266.00	2057±52	63±27	128±9
20	E-香芹醇	175.00	87±22	nd	887±38
21	紫苏醛	-	269±36	nd	nd
22	橙花醇	100.00	93±21	nd	nd
23	Z-香芹醇	84.00	140±22	nd	nd
24	橙花醛	148.00	8629±24	815±13	3349±167
25	香叶醛	104.00	10496±268	3377±58	55±23
26	柠檬	11.90	292±37	nd	nd
27	榄香烯	-	2120±11	nd	nd
28	异蒲勒醇	-	nd	81±16	287±12
29	乙酸橙花酯	69.00	184±42	106±17	138±31

转下页

接上页

30	α -古巴烯	-	84±31	nd	nd
31	乙酸香叶酯	55.60	440±61	143±19	405±23
32	月桂醛	111.10	217±43	nd	nd
33	E-石竹烯	166.70	692±17	nd	nd
34	β -蒾澄茄烯	-	690±23	nd	355±27
35	法尼烯	-	183±34	nd	nd
36	α -丁香烯	52.60	128±36	nd	nd
37	十二烯醛	166.70	346±39	nd	nd
38	香橙烯	-	nd	69±28	59±23
39	大根香叶烯	-	10795±277	1893±31	nd
40	巴伦西亚橘烯	333.30	491±12	nd	212±51
41	双环杜鹃烯	-	1081±27	nd	nd
42	α -衣兰油烯	-	126±32	nd	nd
43	d-橙花叔醇	-	nd	99±17	1842±25
44	橙花叔醇	166.70	216±52	nd	nd
45	Z,Z-法尼醇	142.90	258±30	1763±135	nd
46	圆柚酮	250.00	497±17	965±76	198±35
47	总量	-	746633	779718	751868

注：保留指数为 RtX-5MS 色谱柱结果，nd 为浓度低于 50 $\mu\text{g/mL}$ 或未检测到的成分。定量为内标法定量，校正因子的计算为： $f = (A_s / M_s) / (A_r / M_r)$ ，其中 A_s 为内标物质峰面积， A_r 为标准品峰面积， M_s 为加入内标的量， M_r 为加入标准品的

量。

进一步对测定出的各种成分进行归类，结果（表 4）表明萜烯类化合物在三种精油中的相对浓度都最高，占总挥发性成分 96% 以上，这与相关学者对其它柑橘类精油的研究相一致^[6, 11]。在萜烯类物质中，榄香烯、 α -古巴烯和 E-石竹烯等只在琯溪蜜柚精油中存在，而梁平柚精油不含有巴伦西亚橘烯（表 3）。在鉴定出的 9 种醇中，沉香醇在三种精油中均存在，而其余醇类在三种精油中的分布及浓度均差异较大，如橙花醇只在琯溪蜜柚精油中被鉴定出，d-橙花叔醇则只在梁平柚精油和沙田柚精油中被鉴定出（表 3），该结果与相关研究发现的沉香醇是柑橘精油的代表性成分相一致^[6, 11]。从表 3 可知，醛类物质是三种精油浓度差别最大的一类物质，其中脂肪族醛（ $C_8 \sim C_{12}$ ）如辛醛、壬醛、癸醛在三种精油中均有检出（表 3），这与 Cheong 等人^[6]的研究一致，其他的脂肪酸衍生醛如香茅醛、紫苏醛、橙花醛、香叶醛和月桂醛则差异较大（表 3），如橙花醛在三种精油中均有一定的浓度，紫苏醛只在琯溪蜜柚精油中存在。在鉴定出的酯类物质中，三种柚子精油均含有乙酸己酯、乙酸香叶酯和乙酸橙花酯，但浓度均相对较低，琯溪蜜柚中的乙酸香叶酯和乙酸橙花酯浓度均高于另外两种精油（表 3）。以上结果说明，三种柚子精油的成分存在着一定差异。

表 4 各精油的成分分类表

Table 4 Classification of the components of the essential oils

化合物分类	琯溪蜜柚精油		沙田柚精油		梁平柚精油	
	化合物数量	m/m /%	化合物数量	m/m /%	化合物数量	m/m /%
萜烯类	18	96.10	11	98.70	10	98.82
醇	7	0.57	5	0.67	5	0.45
醛	9	3.01	5	0.52	5	0.56
酮	1	0.06	1	0.02	1	0.12
酯	3	0.10	3	0.09	3	0.04
萜烯类氧化物	2	0.10	0	0.00	0	0.00
其它	1	0.04	0	0.00	0	0.00
总数	41	100.00	25	100.00	24	100.00

注：m/m (%) 为成分的质量分数。

运用聚类分析进一步比较三种柚子精油的成分差异，将组间距离小于 10 的组分划分为一类，结果（图 3）表明三种柚子精油的成分可分成 4 类。第一类成分琯溪蜜柚精油区别与其他两种柚子精油的成分；其中， α -衣兰油烯、橙花叔醇、 α -水芹烯、 α -丁香烯、十二烯醛、法尼烯、双环杜鹃烯、月桂醛、E-石竹烯、榄香烯、 α -古巴烯、橙花醇、吲哚、紫苏醛、Z-香芹醇、Z-氧化柠檬烯、E-氧化柠檬烯、萜品油烯、壬醛、 β -月桂烯、癸醛、香叶醛、大根香叶烯、辛醛、橙花醛、

β -蒾澄茄烯、巴伦西亚橘烯、乙酸己酯、沉香醇和 E- β -罗勒烯是琯溪蜜柚精油的特有成分； α -水芹烯、萜品油烯、壬醛、Z-氧化柠檬烯、E-氧化柠檬烯、紫苏醛、橙花醇、Z-香芹醇、吲哚和榄香烯只在琯溪蜜柚精油中被鉴定出，而 β -月桂烯、癸醛、香叶醛、大根香叶烯在琯溪蜜柚精油中的浓度远高于另外两种精油。第二类成分包括 β -水芹烯、Z,Z-法尼醇和圆柚酮，该类成分是梁平柚精油区别与其他两种精油的成分，他们在梁平柚精油中的浓度高于其他两种精油，其中圆柚

酮是柑橘类精油的一种特征性风味成分^[11]；第三类成分沙田柚精油区别其他两种精油的成分，包括 E-香芹醇、d-橙花叔醇、异蒲勒醇和 Z-β-罗勒烯，其中 E-香芹醇在梁平柚中未鉴定出，异蒲勒醇、反式橙花叔醇则在琯溪蜜柚精油中未鉴定出。第四类成分包括香茅醛、乙酸橙花酯、桉烯、α-松油醇、β-蒎烯、乙酸香叶酯、α-蒎烯、d-柠檬烯和香橙烯，该类成分在三种精油或其中的两种精油中的浓度相似，其中桉烯、香茅醛、乙酸橙花酯、乙酸己酯等成分在三种精油中的浓度相似，而 d-柠檬烯、α-蒎烯的浓度在梁平柚精油和沙田柚精油中较为接近且高于琯溪蜜柚中的浓度，β-蒎烯的浓度则在琯溪蜜柚精油和沙田柚精油中较为接近且高于梁平柚精油中的浓度。

β-月桂烯，沉香醇，α-蒎烯，大根香叶烯 D 和原柚酮等被认为是最主要的气味贡献成分^[11, 16]。相关研究^[11~12]还表明，柑橘精油中一些成分，由于它们的香味阈值很低，所以即使它们浓度较低，仍可以表现出很强的气味，如辛醛，壬醛，癸醛，香茅醛，萜品烯和芳樟醇氧化物。为了分析三种柚子精油的主要气味贡献成分，根据相关文献报道的香味阈值计算三种柚子精油各挥发性成分的香气值 (OAV)，结果 (表 5) 表明，琯溪蜜柚精油总 OAV (5,015,965) 远大于沙田柚精油 (1,307,088) 及梁平柚精油 (1,159,532)，这与感官评价 (表 1) 发现琯溪蜜柚精油整体风味强度远高于另外两种柚子精油的结果相一致。此外，三种精油的最主要香味贡献物质相似，主要都是 β-月桂烯 (152,775-2,093,489)、d-柠檬烯 (396,791-617,996)、沉香醇 (149,221-387,578) 和癸醛 (31,328-1,028,585) 等物质，该结果与相关文献^[11, 17]中报道的柑橘精油主要香味贡献成分为 β-月桂烯、d-柠檬烯、沉香醇一致。同时辛醛、癸醛、橙花醛和香叶醛的 OAV 在三种柚子精油中表现出高度的差异性，这与 Liu^[11]对比清家脐橙、尤力克柠檬等五种柑橘类果皮精油得到的癸醛 OAV 在五种品种精油中具有高度特异性的结果一致。

为了进一步对比三种柚子精油气味的差异，对它们当中各成分的 OAV 进行聚类分析，将组间距离小于 10 的组分划分为一类，可将三种柚子精油中的挥发性成分分为三大类 (图 4)。第一类成分包括 E-氧化柠檬烯、橙花醇、壬醛、Z-氧化柠檬烯、β-月桂烯、癸醛、香叶醛、大根香叶烯、辛醛、柠檬醛和沉香醇，该类成分是琯溪蜜柚精油气味区别于另外两种柚子精油的主要成分；其中沉香醇和 β-月桂烯被认为是带有花香味^[6, 11]，琯溪蜜柚精油中沉香醇和 β-月桂烯的 OAV 比其他两种精油高，则很好地解释了感官评价发现的琯溪蜜柚精油具有强烈的花香味；辛醛、壬醛和癸醛等醛类物质被认为具有甜味和柚皮味^[6]，琯溪蜜柚精油中这些物质的 OAV 高于其他两种精油，这是琯溪蜜柚精油具有明显甜味的主要原因；琯溪蜜柚精油存在一些萜烯类氧化物，如柠檬烯氧化物的 OAV 高于梁平柚和沙田柚精油，它们被认为具有油脂味^[18]，可能对琯溪蜜柚精油的风味产生一些负面影响。第二类成分是在两种或三种精油中 OAV 相近的成分，包括 α-蒎烯、d-柠檬烯、桉烯、α-松油醇、香茅醛和乙酸香叶酯；其中，乙酸香叶酯带有薄荷的味道^[6]，它在琯溪蜜柚和沙田柚精油中具有较高 OAV，这是琯溪蜜柚和沙田柚精油清香味较浓的原因；α-松油醇带有松油味^[11]，在三种精油中的 OAV 相似，因此，三种精油都可能具有轻微的油脂味。第三类成分为圆柚

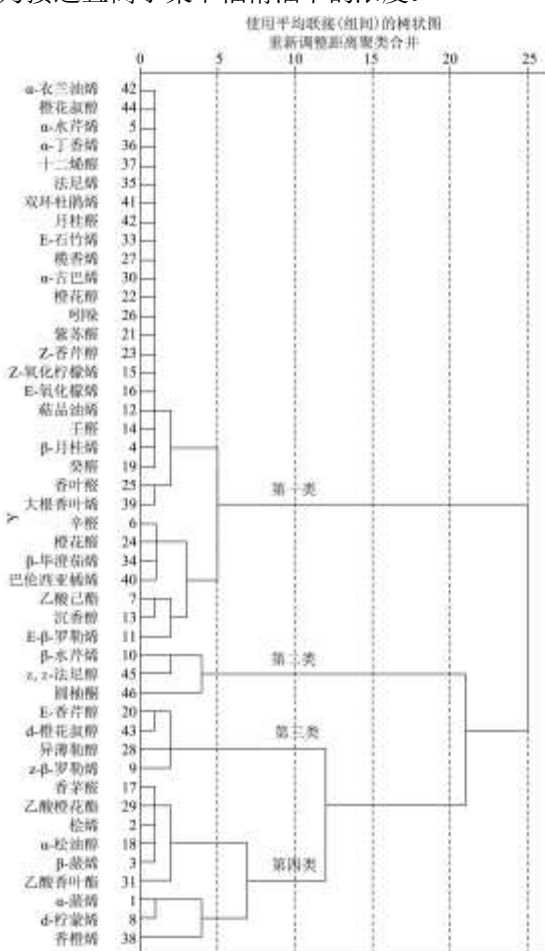


图 3 三种柚子精油成分的聚类分析图

Fig.3 Dendrogram of the components of the three pummelo essential oils

2.3 三种柚子精油挥发性成分香气值对比分析

相关研究表明，萜烯类化合物是柑橘精油中最主要的挥发性成分，同时在精油成分中 d-柠檬烯，桉烯，

酮, 该成分具有强烈的柚子风味^[11], 在梁平柚精油中 OAV 最高。以上结果说明, 三种柚子精油的 OAV 分

表 5 各精油的主要成分香气值

Table 5 Odor activity values (OAVs) of the major components of the essential oils

序号	名称	阈值/(mg/L)	香气值(OAVs)			气味描述
			琯溪蜜柚精油	沙田柚精油	梁平柚精油	
1	α-蒎烯	0.18	11190	24480	22211	松木味
2	桉烯	0.15	18305	21431	15450	花香味
3	β-月桂烯	0.099	2093489	152775	150089	花香味
4	辛醛	0.003	271986	98705	17691	甜味
5	d-柠檬烯	1.2	396791	591451	617996	柚香味
6	沉香醇	0.008	387578	190001	149221	花香味
7	壬醛	0.001	127830	0	0	甜味
8	Z-氧化柠檬烯	0.1	1276	0	0	甜味, 油脂味
9	E-氧化柠檬烯	0.1	787	0	0	甜味, 油脂味
10	香茅醛	0.025	5209	4105	3583	柚香味
11	α-松油醇	0.33	1481	1482	1095	松油味
12	癸醛	0.002	1028585	64095	31328	甜味
13	橙花醇	0.3	309	0	0	过熟味
14	橙花醛	0.03	287618	111630	27152	薄荷味
15	香叶醛	0.032	328012	1668	105524	柠檬味
16	乙酸香叶酯	0.009	48895	45019	15933	花香味
17	大根香叶烯	1.8	5998	0	1052	油脂味
18	圆柚酮	0.8	621	247	1205	柚香味
总OAVs值			5015965	1307088	1159532	

注: 香气值(OAVs) = 嗅感物质浓度 / 阈值, 阈值由相关文献^[11-12]得到。

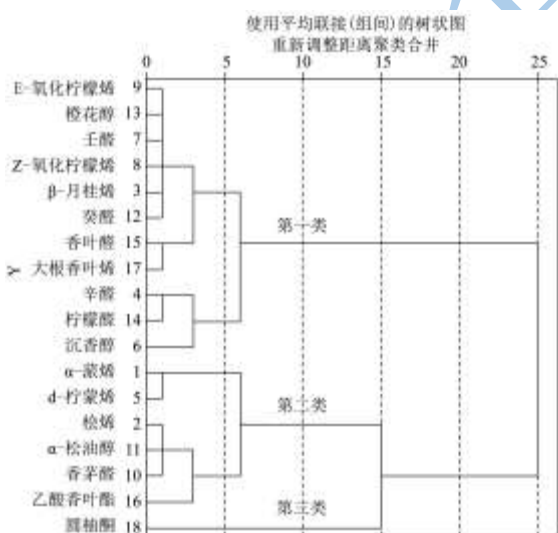


图 4 精油主要成分香气值聚类分析图

Fig.4 Dendrogram of the OAVs of the major components in the essential oils

3 结论

通过用冷磨法提取三种柚子精油并经感官检验发

现, 琯溪蜜柚、沙田柚和梁平柚精油主要风味均为柚子的清香味和柚香味, 其中琯溪蜜柚精油具有浓郁的花香味, 沙田柚精油中具有一定薄荷味, 梁平柚精油则有强烈的柚香味和甜味。通过 GC-MS 从琯溪蜜柚精油中鉴定出挥发性物质 41 种, 沙田柚精油中的挥发性成分 25 种, 梁平柚精油中的挥发性成分为 24 种。三种柚子精油主要挥发性成分均为 d-柠檬烯 (476,150-741,595 μg/mL)、β-月桂烯 (13,859-207,255 μg/mL) 烯等成分, 但不同精油在组成成分和浓度上均具有一定的差异, 琯溪蜜柚精油中 β-月桂烯、沉香醇以及醛类物质浓度更高, 同时存在一定量的氧化柠檬烯, 沙田柚精油和梁平柚精油中 d-柠檬烯的浓度更高。琯溪蜜柚精油的总香气值 (5,015,965) 远高于沙田柚精油 (1,307,088) 和梁平柚精油 (1,159,532), 这主要是因为沉香醇、β-月桂烯及一些醛类物质的浓度较高, 同时琯溪蜜柚精油中强烈的花香味主要来源于 β-月桂烯 (2,093,489) 和沉香醇 (387,578)。该研究结果说明我国主要柚子的精油品质具有一定的差异, 为我国柚子的精深加工提供了理论参考。

参考文献

- [1] 于文峰. 瑯溪蜜柚皮中精油提取及色素分离工艺研究[D]. 江南大学, 2011
YU Wen-feng. Study on the extraction of essential oil and isolation of pigment from the peel of guanxi pomelo [D]. Jiangnan University, 2011
- [2] Sciarrone D, Schipilliti L, Ragonese C, et al. Thorough evaluation of the validity of conventional enantio-gas chromatography in the analysis of volatile chiral compounds in mandarin essential oil: a comparative investigation with multidimensional gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(7): 1101-1105
- [3] 李脉, 杨继国, 宁正祥, 等. 亚临界流体提取梅州金柚皮精油的研究[J]. 现代食品科技, 2013, 29(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, 29(5): 1068-1071
- [4] Di Vaio C, Granziani G, Gaspari A, et al. Essential oils content and antioxidant properties of peel ethanol extract in 18 lemon cultivars [J]. Scientia Horticulturae, 2010, 126(1): 50-55
- [5] Dharmawan J, Kasapis S, Curran P, et al. Characterization of volatile compounds in selected citrus fruits from asia. part i: freshly-squeezed juice [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2007, 22(3): 228-232
- [6] Cheong M W, Chong Z S, Liu S Q, et al. Characterisation of calamansi (*Citrus microcarpa*). part i: volatiles, aromatic profiles and phenolic acids in the peel [J]. Food Chemistry, 2012, 134(2): 686-695
- [7] 杨亚妮, 苏智先. 中国名柚资源与品种现状研究[J]. 四川师范学院学报: 自然科学版, 2002, 23(2): 163-169
YANG Ya-ni, SU Zhi-xian. Resources and actualities of breeds of famous citrus grandis in China [J]. Journal of Sichuan Normal University: Natural Science, 2002, 23(2): 163-169
- [8] 单杨. 中国柑橘工业的现状、发展趋势与对策[J]. 中国食品学报, 2008, 8(1): 1-8
SHAN Yang. Present situation, development trend and countermeasures of citrus industry in China [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2008, 8(1): 1-8
- [9] Nguyen H, Campi E M, Roy Jackson W, et al. Effect of oxidative deterioration on flavour and aroma components of lemon oil [J]. Food Chemistry, 2009, 112(2): 388-393
- [10] SUN B G. Flavouring technology [M]. Chemical Industry Press, 2003
- [11] LIU C H, CHENG Y, ZHANG H, et al. Volatile constituents of wild citrus mangshanyegan (*Citrus nobilis lauriro*) peel oil [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(10): 2617-2628
- [12] Guadagni D G, Buttery R G, Okano S. Odour thresholds of some organic compounds associated with food flavours [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1963, 14(10): 761-765
- [13] Kasali A A, Lawal O A, Abanikannda O T, et al. Citrus essential oils of nigeria part iv: volatile constituents of leaf oils of mandarins (*Citrus reticulata blanco*) from nigeria [J]. Records of Natural Products, 2010, 4
- [14] Espina L, Somolinos M, Lor N S, et al. Chemical composition of commercial citrus fruit essential oils and evaluation of their antimicrobial activity acting alone or in combined processes [J]. Food Control, 2011, 22(6): 896-902
- [15] Mondello L, Casilli A, Tranchida P Q, et al. Fast GC for the analysis of citrus oils [J]. Journal of Chromatographic Science, 2004, 42(8): 410-416
- [16] Viuda-martos M, Ruiz-navajas Y, Fern Ndez-l Pez J, et al. Antifungal activity of lemon (*Citrus lemon L.*), mandarin (*Citrus reticulata L.*), grapefruit (*Citrus paradisi L.*) and orange (*Citrus sinensis L.*) essential oils [J]. Food Control, 2008, 19(12): 1130-1138
- [17] Averbeck M, Schieberle P H. Characterisation of the key aroma compounds in a freshly reconstituted orange juice from concentrate [J]. European Food Research and Technology, 2009, 229(4): 611-622
- [18] Choi H, Sawamura M, Kondo Y. Characterization of the key aroma compounds of citrus flaviculpus hort. ex tanaka by aroma extraction dilution analysis [J]. Journal of Food Science, 2002, 67(5): 1713-1718