

四种柑橘类果皮精油成分分析

李勇慧, 耿惠敏, 李双双

(洛阳师范学院生命科学学院, 河南洛阳 471022)

摘要: 本文通过对柑橘类果皮挥发油的成分的研究, 为综合利用开发柑橘类挥发油提供理论依据。本研究采用超临界 CO₂ 流体萃取沃柑、柠檬、脐橙和芦柑四种柑橘类果皮的挥发油, 并用气相色谱-质谱法检测对成分进行分析。结果表明沃柑、柠檬、脐橙和芦柑的出油率分别为 0.620%、0.556%、0.593% 和 0.742%, 从这四种柑橘样品中分别检测出 39、33、37 和 31 成分, 主要为萜烯类、醇类、醛类、酯类、酮类及酚类成分, 其中萜烯类、醇类、醛类的含量较高。四种柑橘类果皮挥发油中的共有成分为 D-柠檬烯、 β -榄香烯、香茅醇、榄香醇、葵醛、(E,E,E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯-1-醛等, 不同柑橘挥发油中还含有各自的特有成分。研究表明这些共有及特有成分造成柑橘类果皮呈现不同品质的因素之一。本研究通过保留指数来鉴别同分异构体, 提高了天然香料中化合物定性的准确性。

关键词: 柑橘类; 挥发油; 超临界 CO₂ 流体萃取; 气相色谱-质谱联用; 保留指数

文章编号: 1673-9078(2019)04-264-272

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.4.036

Analysis of the Composition of Essential Oils from Four Citrus Peels

LI Yong-hui, GENG Hui-min, LI Shuang-shuang

(Life Science College, Luoyang Normal University, Luoyang 471022, China)

Abstract: This study provides a theoretical basis for comprehensive development and utilization of citrus volatile oils through examining the volatile oil composition. The volatile oils were extracted *via* Supercritical Fluid Extraction (SFE)-CO₂ from satsuma, lemon, navel orange, ponkan for the analysis by GC-MS. The final oil yields for citrus, lemon, navel orange and ponkan were 0.620%, 0.556%, 0.593% and 0.742%, respectively. The results showed that 39, 33, 37 and 31 volatile compounds, respectively, were found in four types of volatile oils, and they were mainly terpenes, alcohols, aldehydes, esters, ketones, and phenolics (among which terpenes, alcohols, aldehydes had higher contents). While the volatile oils of four citrus peels had their own distinct components, they all contained D-limonene, β -elemene, citronellol, elemol, sunflower aldehyde, (E,E,E)-2,6,10-trimethyl-2,6,9,11-dodecatetraenal, etc. It was concluded that these common compound and unique components represent one of the factors influencing the quality of citrus. The use of retention indices to distinguish the isomers could improve the accuracy of a qualitative compositional analysis for natural fragrance materials.

Key words: citrus; volatile oil; supercritical fluid extraction (SFE)-CO₂; GC-MS; retention index

柑橘类果品资源丰富, 产量居于我国各种水果的首位, 且种类繁多, 分为橘、柑、橙、柚和枳等。柑橘类果品色、香、味俱全, 很受人们的喜爱, 柑橘类果皮中含有纤维素等多种有益成分^[1], 可加工成具有较高营养价值和保健作用的罐头、果汁或其他饮品, 柑橘类果皮的色素层中还含有芳香油和色素等, 还可从中提取出挥发油。目前, 在全世界所用的天然香精油中, 柑橘类精油是应用最为广泛的一种, 柑橘类果皮精油主要用在食品工艺方面, 天然香料加工方面应用也比较广泛, 如化妆品和芳香清洁剂等^[2,3], 同时也是非常重要的化工和医学原料。有报道柑橘类果

皮精油还具有良好的食品保鲜作用^[4]、抑菌作用^[5]和抗氧化作用^[6]。由此可见, 柑橘类果皮有着广泛的应用和开发价值。

研究表明从柑橘类皮中提取挥发油的常用方法有水蒸汽蒸馏 (SD) 法、冷榨法、有机溶剂浸提法等方法。廖玉琴以柠檬果皮为原料, 分别采用溶剂浸提法和水蒸气蒸馏法对其挥发油进行提取并分析, 发现采用的萃取方法不同会使挥发油成分在种类和含量上具有一定的差异^[7]; 付复华等以酸橙、柠檬和甜橙果皮为原料, 采用 SD 法提取挥发油, 研究发现其挥发油主要以烯类、醇类和酯类为主, 但是蒸馏法会因为温度高造成精油的品质受损^[8]; 张涵等以芦柑、脐橙、砂糖橘和狮头柑果皮为原料, 从中提取精油, 采用顶空固相萃取法结合 GC-MS 法分别检测出 39、37、43 和 41 种成分, 脐橙组分中并未发现酮类, 芦柑和

收稿日期: 2018-10-13

基金项目: 河南省科技攻关项目 (182102110406); 河南省高等学校重点科研项目 (17A180030)

作者简介: 李勇慧 (1977-), 女, 副教授, 研究方向: 植物有效成分研究

砂糖橘中未检测出酯类^[9]。目前关于研究柑橘类精油成分的报道比较多,虽然超临界 CO₂ 流体萃取(SFE-CO₂)法提取挥发油有收率高、香味正、提取时间短、生产效率高、没有溶剂污染等优点,但是采用此方法对柑橘类果皮的挥发油进行提取的研究相对较少,有些学者采用 SFE-CO₂ 法分别对砂糖桔叶和伏令夏橙的挥发油进行提取^[10,11],但这些研究仅对一种柑橘的挥发油成分进行了研究,而柑橘类果实香气比较浓郁,果实品种不相同,其香气味道也有较大差异。因此为了探索沃柑、柠檬、脐橙、芦柑等几种具有独特气味的柑橘的香气成分,本研究以这四种柑橘果皮为原料,使用超临界 CO₂ 流体萃取法从中提取挥发油,再结合 GC-MS 法对成分进行分析,并结合质谱库检索,通过保留指数(Retention index, RI)进行辅助定性,对柑橘类果皮中的同系物或同分异构体进行鉴别,以期提高定性分析的准确性,为果实品质评价、香料加工等的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1 材料、试剂与仪器

沃柑、柠檬、脐橙和芦柑购买于洛阳师范学院的桃园超市,并经洛阳师范学院植物分类教研室进行鉴定确认无误。正己烷(色谱纯),购自美国 MREDA 公司;正构烷烃 C₇-C₄₀,购自美国 o2si 公司(货号:ZOS-110219-06)。

ME204E/02 型电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;BPG-9070A 型精密鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;7071 型超临界 CO₂ 流体萃取仪,美国 ASI 公司;Agilent 7890B 气相色谱-5977B 质谱联用仪,美国安捷伦。

1.2 方法

1.2.1 准备

剥下沃柑、柠檬、脐橙和芦柑的果皮,清洗干净后放入精密鼓风干燥箱中进行烘干,60℃烘干 12 h,烘干后用剪刀将果皮剪碎,剪碎的果皮以 0.5 mm² 为宜,粉碎后将样品放置到塑料膜的包装袋中,留作备用^[12]。

1.2.2 超临界 CO₂ 流体萃取

称取 10 g 果皮样品,放入萃取釜中,检查 SFE-CO₂ 设备上的开关处于闭合状态,根据装置的操作规程,设置好萃取时的温度和压强分别为 45℃、20 MPa,萃取 1.5 h,最后称量实验收集得到的物质^[11,13],根据下面的公式来计算出油率:

$$P=(m_1-m_2)/m\times 100\%$$

式中: P: 出油率,%; m: 称入样品果皮的质量, g; m₁: 萃取后瓶子质量, g; m₂: 萃取前瓶子质量, g。最后再量取 5 mL 正己烷进行溶解。

1.2.3 气相色谱-质谱测定

色谱条件: HP-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)。初始温度为 40℃,停留 1 min,以 3℃/min 的速率升至 220℃,溶剂延迟 3 min。载气为氦气,流速 1.0 mL/min,进样口温度为 250℃;不分流,进样量 1.2 μL,溶剂延迟 3.2 min。

质谱条件: EI 电子源,离子源温度设 230℃,电子能量 70 eV;质量扫描范围: 28~600 u,检索谱库: NIST14.L^[14]。

1.2.4 定性定量方法

称取正构烷烃 C₇-C₄₀ 标准品,正己烷作为溶剂配制成浓度为 0.1% 的溶液,各烷烃的保留时间依据 1.2.3 条件测定,根据保留指数的线性程序升温的公式,计算保留指数值:

$$RI=100n+100(t_x-t_n)/(t_{n+1}-t_n)$$

式中: t_x、t_n 和 t_{n+1} 分别表示被分析成分、正构烷烃碳原子数为 n 和 n+1 的流出峰(t_n<t_x<t_{n+1})的保留时间(min)。

1.3 数据统计分析

对所有色谱峰进行质谱扫描后得质谱图,用峰面积归一化法确定各组成在萃取物中的相对含量,通过检索谱库 NIST14.L 标准数据库检索确定化学成分,利用面积归一化法计算各组分相对含量,然后利用计算的保留指数值与数据库中保留指数进行比对,并对四种柑橘类挥发油成分的种类和含量进行分析。

2 结果与讨论

2.1 四种挥发油的总离子图谱及出油率

四种挥发油的总离子图谱如图 1,由图可知柑橘类挥发油中各化合物分离的比较好,峰形也较好,分析所用时间也比较适中。本实验采用 SFE-CO₂ 法萃取的柑橘挥发油,根据出油率公式计算得出沃柑、柠檬、脐橙和芦柑的出油率分别为 0.620%、0.556%、0.593% 和 0.742%。研究发现当以柠檬果皮为原料,采取 SFE-CO₂ 法从中萃取挥发油时,出油率可达到 0.9%^[15],此次实验的出油率较低可能与柑橘类果皮的品种、皮的厚薄和颗粒大小有关^[15]。再结合 GC-MS 法对这四种柑橘类挥发油成分进行分析时,得出萜烯类、醇类、醛类的含量较高,且柠檬皮中的酚类及脐橙皮中的酮类所占含量较高。

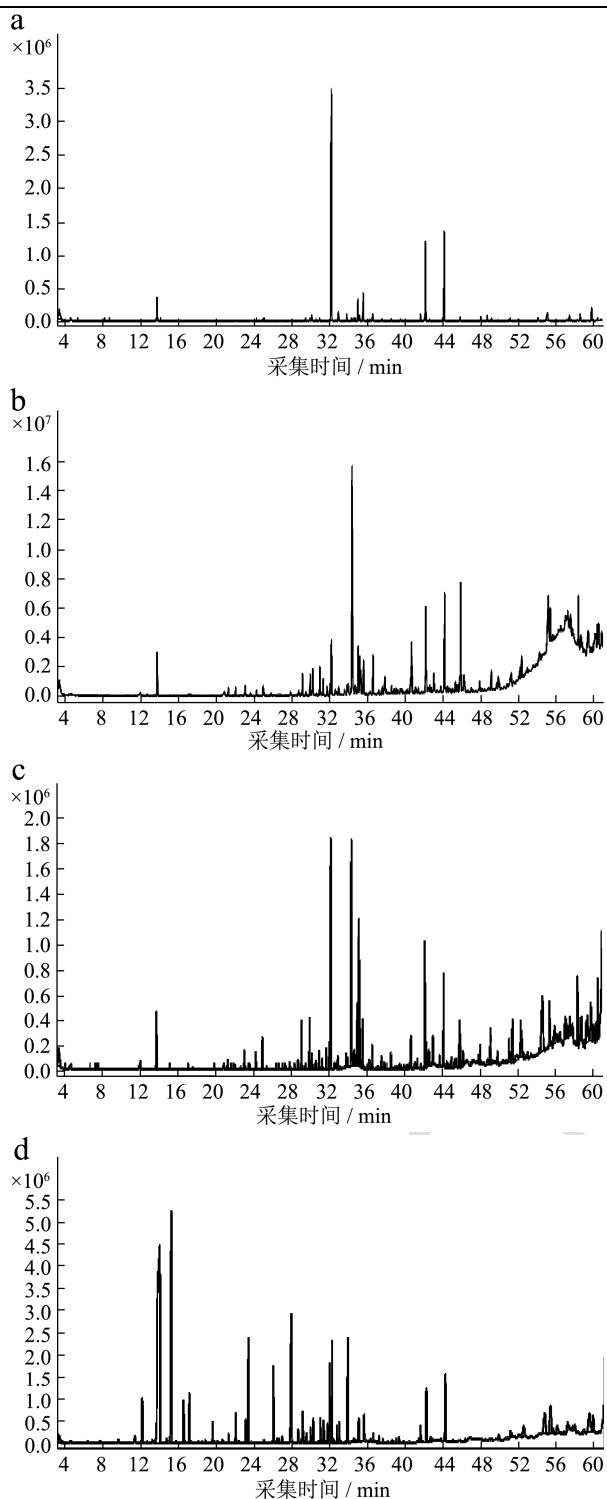


图1 4种柑橘果皮挥发油成分的GC-MS总离子图谱

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile oil components from four citrus analyzed by GC-MS

注: a~d分别为沃柑、柠檬、脐橙和芦柑。

2.2 四种柑橘类挥发油成分的结果

按照 1.2 的方法,得到沃柑、柠檬、脐橙和芦柑的挥发油,再对其进行测定,得出四种柑橘类挥发油成分的种类及含量结果,如表 1~4。其中沃柑果皮挥

发油成分中含量较高的有(E,E,E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯-1-醛(27.25%)、 β -甜橙醛(14.68%)及 γ -谷甾醇(9.46%)。柠檬果皮挥发油成分中含量较高的有巴伦西亚橘烯(19.92%)、2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(12.09%)、诺卡酮(8.89%)。脐橙果皮挥发油成分中含量较高的有巴伦西亚橘烯(19.6%)、Z-5-甲基-6-二十一碳烯-11-酮(10.97%)及诺卡酮(8.45%)。芦柑挥发油成分中含量较高的有D-柠檬烯(46.66%)、 γ -松油烯(12.42%)及(E,E,E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯-1-醛(4.89%)。

2.3 四种柑橘类挥发油成分的种类和含量的分析

由表 5 分析发现:沃柑、柠檬、脐橙、芦柑果皮挥发油中的化合物分别有 39、33、37 和 31 种,四种柑橘类挥发油的成分主要包括了萜烯类、醇类、醛类、酯类、酮类、酚类化合物及少部分其他的物质,其中萜烯类、醇类、醛类的含量较高,柠檬中的酚类及脐橙中的酮类所占含量也相对较高。本次实验结果中萜烯类的含量在 20%~68%,但张涵等^[9]采用固相微萃取技术从四种柑橘类中提取的挥发油,其萜烯类含量却在 85.13%~94.98%,在柑橘类挥发油的提取研究中含量最高的,有研究表明超高压会使柠檬烯转化为其他物质^[16],本次实验萜烯类含量的降低,可能是受 SFE-CO₂ 萃取中压力、温度及时间设置的影响,而其他含量较高醇类、醛类、酮类和酯类物质,是柑橘香味的重要来源。

2.4 四种柑橘类挥发油中共有成分分析

从表 1~4 中分析得出四种不同种类的柑橘挥发油中的共有成分有 D-柠檬烯、 β -榄香烯、香茅醇、榄香醇、葵醛、(E,E,E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯-1-醛这 6 种物质。而沃柑中的 β -榄香烯和香茅醇的含量明显低于其他三类柑橘,但(E,E,E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯-1-醛(27.25%)的含量却极高。芦柑中的 D-柠檬烯和葵醛的相对含量要显著高于另外三种柑橘类果品。陈玲娟等以雪峰蜜橘橘皮为原料,采用 SFE-CO₂ 法从中提取挥发油,其中柠檬烯的相对含量为 89.43%^[17],结果显示:沃柑、柠檬、脐橙和芦柑挥发油中柠檬烯的含量分别为 6.37%、3.67%、3.71% 和 46.66%,低于同类研究,可能是品种不同^[12]或萃取条件^[17]的不同造成柠檬烯的含量较低。

沃柑、柠檬和芦柑果皮精油中的共有成分有 2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)和 β -甜橙醛;柠檬、

脐橙和芦柑中的共有成分有(E,E,E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯-1-醛和 E,E,Z-1,3,12-十九碳三烯-5,14-二醇;沃柑、柠檬和脐橙中的共有成分巴伦西亚橘烯、诺卡酮、叔十六硫醇和 7-甲基-Z-十四烯-1-醇乙酸酯。异戊酸香叶酯是沃柑、芦柑和脐橙挥发油中的

共有成分,无色至微黄色,呈玫瑰香气,这可能是造成柠檬气味不同的原因;D-柠檬烯和巴伦西亚橘烯是柑橘类精油的主要呈香物质,但巴伦西亚橘烯在柠檬和脐橙中的相对含量要明显高于沃柑中的相对含量,这可能是造成柠檬和脐橙的香气更加浓烈的原因。

表1 沃柑挥发油成分 GC-MS 分析结果

Table 1 GC-MS analysis results of volatile oil of Satsuma

保留时间/min	化合物	分子式	相似度/%	相对含量/%	保留指数	
					RI	RI*
4.57	1,3,5-环庚三烯	C ₇ H ₈	74	0.45	772	762
13.76	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	97	6.37	1045	1033
22.05	葵醛	C ₁₀ H ₂₀ O	95	0.48	1205	1206
23.11	香茅醇	C ₁₀ H ₂₀ O	89	0.28	1231	1231
25.05	紫苏醛	C ₁₀ H ₁₄ O	87	0.40	1280	1272
27.87	榄香烯异构体	C ₁₅ H ₂₄	79	0.48	1345	1344
28.66	乙酸香茅酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	88	0.47	1356	1354
28.76	丁香油酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	84	0.32	1359	1357
29.52	古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	94	0.73	1378	1376
29.95	醋酸香叶酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	91	0.55	1388	1382
30.14	萜澄茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	95	0.82	1393	1389
30.23	β-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	94	0.90	1395	1391
30.98	十二烷醛	C ₁₂ H ₂₄ O	96	1.39	1407	1409
31.08	香叶醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	78	0.50	1410	-
31.33	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	86	0.50	1416	1419
33.87	右旋大根香叶烯	C ₁₅ H ₂₄	95	1.11	1481	1481
34.36	巴伦西亚橘烯	C ₁₅ H ₂₄	91	1.24	1493	1492
35.06	α-法尼烯	C ₁₅ H ₂₄	96	5.12	1509	1508
35.25	2,5-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	74	1.29	1514	1514
36.61	榄香醇	C ₁₅ H ₂₆ O	96	3.75	1548	1549
38.18	蓝桉醇	C ₁₅ H ₂₆ O	86	0.32	1583	1587
38.59	叔十六硫醇	C ₁₆ H ₃₄ S	79	0.51	1598	-
39.56	Z-α-环氧化红没药烯	C ₁₅ H ₂₄ O	83	0.53	1624	-
40.11	τ-杜松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	77	0.32	1639	1642
40.54	表蓝桉醇	C ₁₅ H ₂₆ O	82	0.33	1650	-
41.67	α-檀香醇	C ₁₅ H ₂₄ O	85	1.81	1681	1681
42.20	β-甜橙醛	C ₁₅ H ₂₂ O	94	14.68	1695	1695
44.20	(E,E,E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯-1-醛	C ₁₅ H ₂₂ O	94	27.25	1752	1752
45.87	诺卡酮	C ₁₅ H ₂₂ O	95	3.29	1800	1808
48.75	4,6,6-三甲基-2-甲酰甲基双环[3,1,1]3-庚烯	C ₁₂ H ₁₈ O	84	1.47	1886	-
49.88	异戊酸香叶酯	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	80	0.74	1920	1606
51.15	十二烯基丁二酸酐	C ₁₆ H ₂₆ O ₃	81	0.59	1960	1966
51.24	7-甲基-Z-十四烯-1-醇乙酸酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	78	0.52	1963	-
52.17	十六酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	86	0.32	1992	1993
55.13	2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	91	4.73	2088	2365

转下页

接上页						
57.19	亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	89	1.38	2158	2162
58.61	十八烯酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	86	3.38	2164	2141
59.81	十八酸 2-丙烯酯	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	72	1.22	2305	2251
60.90	γ -谷甾醇	C ₂₉ H ₅₀ O	94	9.46	2958	3321

注: RI 为测定值, RI*为 NIST 14 的检索值, “-”表示未检出或低于检测限。

表 2 柠檬挥发油成分 GC-MS 分析结果

Table 2 GC-MS analysis results of volatile oil of lemon

保留时间/min	化合物	分子式	相似程度/%	相对含量/%	保留指数	
					RI	RI*
13.76	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	97	3.69	1045	1033
21.30	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	97	0.58	1186	1189
22.05	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	97	0.56	1205	1206
23.08	香茅醇	C ₁₀ H ₂₀ O	91	1.07	1231	1231
24.98	柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	93	0.68	1279	1276
29.14	乙酸橙花酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	97	2.82	1368	1364
30.24	β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	96	2.02	1395	1391
30.98	十二烷醛	C ₁₂ H ₂₄ O	98	1.90	1407	1409
31.74	α -古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	95	0.62	1431	1432
32.06	反式- α -香柑油烯	C ₁₅ H ₂₄	94	0.83	1435	1435
33.87	γ -依兰烯	C ₁₅ H ₂₄	92	0.60	1481	1477
33.98	γ -芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	97	0.82	1483	1465
34.40	巴伦西亚橘烯	C ₁₅ H ₂₄	98	20.03	1494	1492
35.05	β -红没药烯	C ₁₅ H ₂₄	95	3.54	1510	1509
35.22	二甲基羧基甲苯	C ₁₅ H ₂₄ O	90	3.02	1514	1513
35.32	7-表- α -桉叶油醇	C ₁₅ H ₂₆ O	91	1.90	1517	-
36.61	榄香醇	C ₁₅ H ₂₆ O	97	3.02	1549	1549
37.86	石竹烯氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	93	2.19	1580	1581
40.58	十氢二甲基甲乙烯基萘酚	C ₁₅ H ₂₆ O	91	1.37	1651	1660
42.20	β -甜橙醛	C ₁₅ H ₂₂ O	88	6.92	1695	1695
43.05	反式-金合欢醇	C ₁₅ H ₂₆ O	89	1.87	1719	1722
44.18	(E,E,E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯-1-醛	C ₁₅ H ₂₂ O	91	7.50	1751	1752
45.01	叔十六硫醇	C ₁₆ H ₃₄ S	79	0.44	1775	-
45.55	1-Heptatriacotanol 正三十七醇	C ₃₇ H ₇₆ O	86	0.96	1790	-
45.90	诺卡酮	C ₁₅ H ₂₂ O	96	8.94	1800	1808
46.12	7-甲基-Z-十四碳烯-1-醇乙酸酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	83	0.69	1807	-
46.33	Z,E-2,13-十八二烯-1-醇	C ₁₈ H ₃₄ O	86	0.77	1813	-
47.90	Z-(13,14-环氧基)十四碳-11-烯-1-醇乙酸酯	C ₁₆ H ₂₈ O ₃	85	0.84	1860	1849
49.72	E,E,Z-1,3,12-十九碳三烯-5,14-二醇	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	86	0.63	1915	-
49.88	7-甲基-Z-十四碳烯-1-醇乙酸酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	85	1.38	1920	-
51.16	十二烯基丁二酸酐	C ₁₆ H ₂₆ O ₃	78	1.18	1960	-
52.33	7-甲基-Z-十四碳烯-1-醇乙酸酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	82	2.53	1997	-
55.16	2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	81	12.16	2096	2365
60.49	E,E,Z-1,3,12-十九碳三烯-5,14-二醇	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	82	1.91	2338	2289

注: RI 为测定值, RI*为 NIST 14 的检索值, “-”表示未检出或低于检测限。

表3 脐橙挥发油成分 GC-MS 分析结果

Table 3 GC-MS analysis results of essential oil components of navel orange

保留时间/min	化合物	分子式	相似度/%	相对含量/%	保留指数	
					RI	RI*
13.77	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	97	3.71	1044	1033
21.31	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	97	0.69	1186	1189
22.06	葵醛	C ₁₀ H ₂₀ O	98	0.58	1205	1206
23.08	香茅醇	C ₁₀ H ₂₀ O	91	1.22	1231	1231
24.29	香叶醇	C ₁₀ H ₁₈ O	93	0.57	1261	1255
24.99	柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	94	1.04	1279	1276
27.88	榄香烯异构体	C ₁₅ H ₂₄	82	0.54	1345	1344
28.77	丁香油酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	92	0.39	1359	1357
29.15	乙酸橙花酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	97	3.68	1368	1364
30.25	β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	95	1.84	1396	1391
30.99	十二烷醛	C ₁₂ H ₂₄ O	97	1.94	1407	1409
31.35	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	96	1.37	1416	1419
31.76	α -古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	90	0.68	1432	1432
32.08	反式- α -香柑油烯	C ₁₅ H ₂₄	91	1.23	1435	1435
32.99	(E)- β -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₆ O	85	0.73	1458	1457
33.89	β -古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	83	0.82	1481	-
34.42	巴伦西亚橘烯	C ₁₅ H ₂₄	97	19.60	1495	1492
35.06	β -红没药烯	C ₁₅ H ₂₄	92	5.23	1507	1509
35.24	二丁基羟基甲苯	C ₁₅ H ₂₄ O	88	4.06	1512	1513
35.34	7-表- α -桉叶油醇	C ₁₅ H ₂₆ O	86	1.86	1514	-
36.34	异戊酸香叶酯	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	80	0.68	1546	1606
36.63	榄香醇	C ₁₅ H ₂₆ O	96	2.97	1547	1549
37.81	石竹烯氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	89	1.74	1580	1581
37.98	叔十六硫醇	C ₁₆ H ₃₄ S	82	0.36	1582	-
39.68	Longifolenaldehyde 长叶烯醛	C ₁₅ H ₂₄ O	85	0.43	1627	1631
41.14	Patchouli alcohol 百秋李醇	C ₁₅ H ₂₆ O	87	0.95	1666	1660
43.06	12-甲基-E,E-2,13-十八碳二烯-1-醇	C ₁₉ H ₃₆ O	84	2.06	1720	-
44.20	(E,E,E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯-1-醛	C ₁₅ H ₂₂ O	85	8.23	1752	1752
44.51	E,E,Z-1,3,12-十九碳三烯-5,14-二醇	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	81	1.16	1760	-
45.35	1-Heptatriacotanol 正三十七醇	C ₃₇ H ₇₆ O	83	0.73	1784	-
45.91	诺卡酮	C ₁₅ H ₂₂ O	92	8.45	1800	1808
46.26	紫堇酮	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	81	1.15	1866	1899
47.92	Z-(13,14-环氧基)十四碳-11-烯-1-醇乙酸酯	C ₁₆ H ₂₈ O ₃	85	1.25	1861	1849
49.15	7-甲基-Z-十四烯-1-醇乙酸酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	80	1.68	1897	-
49.89	E,E,Z-1,3,12-十九碳三烯-5,14-二醇	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	85	0.89	1921	-
54.66	Z-5-甲基-6-二十一碳烯-11-酮	C ₂₂ H ₄₂ O	84	10.97	2073	-
57.56	十八烯酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	83	4.53	2170	2141

注: RI 为测定值, RI*为 NIST 14 的检索值,“-”表示未检出或低于检测限。

表4 芦柑挥发油成分 GC-MS 分析结果

Table 4 GC-MS analysis results of volatile oil from ponkan

保留时间 /min	化合物	分子式	相似度/%	相对含量/%	保留指数	
					RI	RI*
12.19	β -月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	96	1.85	990	991
14.05	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	97	46.66	1054	1032
15.27	γ -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	97	12.42	1058	1060
16.56	α -异松油烯	C ₁₀ H ₁₆	97	1.66	1086	1088
17.18	沉香醇 (或芳樟醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	98	2.56	1100	1099
19.64	香茅醛	C ₁₀ H ₁₈ O	97	1.14	1152	1153
21.32	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	97	0.49	1186	1189
22.09	葵醛	C ₁₀ H ₂₀ O	99	2.53	1206	1206
23.14	香茅醇	C ₁₀ H ₂₀ O	97	1.35	1232	1231
23.40	苯,1-甲氧基-4-甲基-2-(1-甲基乙基)	C ₁₁ H ₁₆ O	95	1.69	1239	1235
25.08	紫苏醛	C ₁₀ H ₁₄ O	87	0.43	1281	1272
26.05	麝香草酚	C ₁₀ H ₁₄ O	95	1.49	1305	1291
26.64	十一(烷)醛	C ₁₁ H ₂₂ O	95	0.41	1306	1307
28.68	乙酸香茅酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	97	0.91	1356	1354
29.04	2,6-二甲基-2,7-辛二烯-1,6-二醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	96	0.38	1366	1361
29.17	乙酸橙花酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	97	1.07	1369	1364
29.55	古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	95	0.39	1378	1376
29.98	法尼醇, 乙酸酯	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	93	0.59	1389	-
30.28	β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	97	2.34	1397	1391
31.03	月桂醛	C ₁₂ H ₂₄ O	99	2.36	1408	1409
31.12	乙酸癸酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	83	0.27	1411	1408
32.77	香橙烯	C ₁₅ H ₂₄	89	0.77	1453	1440
34.94	α -萹蒲烯醇	C ₁₅ H ₂₆ O	68	0.48	1504	-
35.09	α -法尼烯	C ₁₅ H ₂₄	87	1.45	1508	1508
36.65	榄香醇	C ₁₅ H ₂₆ O	94	0.98	1548	1549
37.23	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	C ₁₅ H ₂₆ O	90	0.39	1563	1564
41.61	异戊酸香叶酯	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	82	0.78	1634	1606
42.23	β -甜橙醛	C ₁₅ H ₂₂ O	89	2.18	1696	1695
44.24	(E,E,E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯-1-醛	C ₁₅ H ₂₂ O	89	4.89	1753	1752
46.36	E,E,Z-1,3,12-十九碳三烯-5,14-二醇	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	88	0.35	1814	-
55.41	2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	79	4.75	2107	2365

注: RI 为测定值, RI*为 NIST 14 的检索值, “-”表示未检出或低于检测限。

表5 4种不同柑橘类挥发油中成分种类含量

Table 5 Content of components in four different citrus volatile oils

成分	沃柑		柠檬		脐橙		芦柑	
	含量/%	种类/种	含量/%	种类/种	含量/%	种类/种	含量/%	种类/种
萜烯类	19.72	12	32.17	8	36.18	11	67.54	8
醇类	17.28	9	13.17	10	13.46	11	6.98	8
醛类	44.20	5	17.58	5	11.64	4	13.94	7
酯类	5.2	7	8.29	4	7.29	4	3.62	5

转下页

接上页								
酮类	3.29	1	8.89	1	20.57	3	-	-
酚类	6.34	3	13.52	2	0.38	1	6.24	2
烯酸类	3.38	1	-	-	4.53	1	-	-
其他	0.59	1	6.39	3	5.8	2	1.69	1
合计	100	39	100	33	100	37	100	31

2.5 四种柑橘类挥发油的特有成分分析

不同品种柑橘皮精油中还含有不同的特征成分,沃柑果皮的特有成分有 15 种,以 γ -谷甾醇的相对含量最高。有研究表明,食用柑橘可以降低沉积的胆固醇,而沃柑中的特有成分 γ -谷甾醇和亚油酸乙酯就具有降低血清胆固醇的作用,可以用其制成医疗保健物品;柠檬的特有成分有 5 种,如合金欢醇、 γ -芹子烯、 γ -依兰烯等,相对含量都在 2% 以下,但他们基本上都是浅黄色油烯,这可能是造成柠檬呈浅黄色的原因;其中的 γ -芹子烯是一种倍半萜烯类香气物质,可能是造成柠檬香气独特的原因;脐橙的特有成分有 6 种,如石竹烯、金合欢烯、长叶烯醛等,相对含量都在 5% 以下;芦柑特有成分有 14 种,以 γ -松油烯的含量最高,其中的香茅醛和十一醛是主要的脂肪醛类香气,可以用于配置香精及高级溶剂。这些特征成分虽然含量少,但正是因为它们的作用才造成不同品种的柑橘呈现出不同香气,同时也影响着精油的品质。

3 结论

本研究采用超临界 CO_2 流体法萃取沃柑、柠檬、脐橙和芦柑四种柑橘类果皮的挥发油,并用气相色谱-质谱法检测对成分进行分析,但是仅依靠组分的质谱峰与 NIST14 的图谱匹配,来定性化合物结果并不可靠,所以本实验采用 GC-MS 并结合保留指数对不同柑橘类果皮成分进行分析,比仅用 NIST 质谱库的匹配率的准确性高得多,从而对柑橘类果皮的挥发性成分进行有效定性。结果显示沃柑、柠檬、脐橙和芦柑皮的出油率分别为 0.620%、0.556%、0.593% 和 0.742%,从这四种柑橘类果皮样品中分别检测出 39、33、37 和 31 成分,主要为萜烯类、醇类、醛类、酯类、酮类及酚类成分,其中萜烯类、醇类、醛类的含量较高,柠檬中的酚类及脐橙中的酮类所占含量也相对较高。四种柑橘类挥发油中的共有成分为 D-柠檬烯、 β -榄香烯、香茅醇、榄香醇、(E,E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯-1-醛等,不同柑橘挥发油中还含有各自的特有成分,四种柑橘类的特有成分分别有 15、5、6、14 种。以上研究表明这些共有及特有成分是造成柑橘类果皮呈现不同品质的因素之一。目前,

柑橘类挥发油在食品工艺和香料加工方面应用非常广泛,且在市面上很受消费者的喜爱,但是关于柑橘类挥发油的萃取方法及成分分析的研究报道并不够全面,造成柑橘类挥发油不能发挥其多方面的利用价值,本文则通过对柑橘类挥发油的成分进行分析,为挥发油进行品质优良的测评提供了帮助,为综合挖掘柑橘类挥发油中成分的潜在价值奠定了基础,更为香料加工提供理论依据,但是要想探明造成柑橘类果皮呈现出不同香气的成分具体是哪些,还有待进一步深入细致的研究。

参考文献

- [1] 中国柑橘使用技术精编[M].重庆:中国南方果树杂志社,1997
Fine Weaving of Chinese Citrus Using Techniques [M]. Chongqing: China Southern Fruit Tree Magazine, 1997
- [2] Sawamura M, Shichiri K, Ooani Y, et al. Volatile constituents of several varieies of pummelos and characteristics among citrus species [J]. Agric Bio Chem, 1991, 55(10): 2571-2578
- [3] Sawamura M, Kurigawa T, Quantitively determination of volatile constituents in the pummel (citrusg randis osbeck forma Tosa-butan) [J]. Agric Food Chem., 1988, 86: 567-569
- [4] 张伟清,林媚,冯先桔,等.柑橘精油在食品保鲜中的研究进展[J].浙江柑橘,2017,34(1):8-11
ZHANG Wei-qing, LIN Mei, FENG Xian-ju, et al. The research development of citrus essential oils in food preservation [J]. Zhejiang Citrus, 2017, 34(1): 8-11
- [5] 李巧巧,雷激,唐洁,等.商品柑橘精油的抑菌性及其应用研究[J].食品与机械,2011,27(6):160-162
LI Qiao-qiao, LEI Ji, TANG Jie, et al. Study on antimicrobial of commercial citrus essential oils and application of D-limonene [J]. Food and Machinery, 2011, 27(6): 160-162
- [6] 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
- [7] 廖玉琴.柠檬果皮精油提取、微胶囊化工艺及抑菌性研究

- [D].成都:西华大学,2013
- LIAO Yu-qin. Study on extraction, microcapsule technology and antibacterial of lemon essential oil [D]. Chengdu: Xihua University, 2013
- [8] 付复华,李忠海,单杨,等.GC-MS 法分析三种柑橘皮精油成分[J].食品与机械,2010,26(3):30-34
- FU Fu-hua, LI Zhong-hai, SHAN Yang, et al. Component analysis on essential oils from three citrus species peels by GC-MS [J]. Food and Machinery, 2010, 26(3): 30-34
- [9] 张涵,鲁周民,王锦涛,等.4 种主要柑橘类香气成分比较[J].食品科学,2017,38(4):192-196
- ZHANG Han, LU Zhou-min, WANG Jin-tao, et al. Comparative aroma components of fruits of four main citrus varieties [J]. Food Science, 2017, 38(4): 192-196
- [10] 梁健钦,杨焕琪,熊万娜,等.超临界 CO₂ 萃取砂糖桔叶挥发油及其 GC-MS 分析[J].食品与机械,2010,3(26):28-34
- LIANG Jian-qin, YANG Huan-qi, XIONG Wan-na, et al. Analysis of essential oils extracted by CO₂-supercritical-fluid-extraction from Shatang mandarin leaf [J]. Food and Machinery, 2010, 3(26): 28-34
- [11] 霍润兰,刘毅,万固存.超临界 CO₂ 萃取伏令夏橙的实验条件及夏橙精油化学组成的研究[J].西北大学学报(自然科学版),1998,5(28):404-406
- HUO Run-lan, LIU Yi, WAN Gu-cun. A study on the experiment of supercritical CO₂ fluid extraction of citrus peels and the composition of essential oils [J]. Journal of Northwest University (Natural Science Edition), 1998, 5(28): 404-406
- [12] 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 itcrus essential oils [J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(3): 86-88
- [13] 樊镇棣,邓丹雯,余小林,等.SFE-CO₂ 萃取柑橘果皮精油的实验研究[J].食品科技,2006,5:293-295
- FAN Zhen-di, DENG Dan-wen, YU Xiao-lin, et al. Extract essential oil from peel of citrus with supercritical CO₂ [J]. Food Science and Technology, 2006(5): 293-295
- [14] 夏湘,赵良忠,谭宝秀,等.雪峰蜜桔果皮精油组分与 CO₂ 超临界萃取工艺条件的相关性研究[J].食品科学,2008,29(5):222-226
- XIA Xiang, ZHAO Liang-zhong, TAN Bao-xiu, et al. Relation research on components from peel essential oil of xuefeng honeyorange and technical condition of supercritical CO₂ fluid extraction [J]. Food Science, 2008, 29(5): 222-226
- [15] 刘涛,谢功响.柑橘类精油的提取及应用现状[J].包装与食品机械,2009,27(1):44-48
- LIU Tao, XIE Gong-yun. The current condition of the extraction and application of citrus peel oil [J]. Packaging and Food Machinery, 2009, 27(1): 44-48
- [16] 王海翔.超高压处理对鲜榨橙汁香气的影响及异叶控制措施研究[D].合肥:合肥工业大学,2009
- WANG Hai-xiang. Effects of ultra high pressure treatment on aroma of fresh orange juice and control measures of heterophyll leaves [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2009
- [17] 陈玲娟,赵良忠,林亲录,等.超临界 CO₂ 萃取雪峰蜜橘果皮精油的中试条件研究[J].食品科学,2011,32(2):120-123
- CHEN Ling-juan, ZHAO Liang-zhong, LIN Qin-lu, et al. Optimization of process conditions for pilot-scale supercritical carbon dioxide extraction of essential oil from xuefeng tangerine peel [J]. Food Science, 2011, 32(2): 120-123
-
- (上接第 147 页)
- [35] Mohajer S, Rezaei M, Hosseini S F. Physico-chemical and microstructural properties of fish gelatin / agar bio-based blend films [J]. Carbohydr Polym, 2017, 157(2): 784-793
- [36] Qiao C, Ma X, Zhang J, et al. Molecular interactions in gelatin / chitosan composite films [J]. Food Chemistry, 2017, 235(11): 45-50
- [37] Liu F, Chiou B, Avena-bustillos R J, et al. Study of combined effects of glycerol and transglutaminase on properties of gelatin films [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 65(4): 1-9