

江永香柚柚皮中挥发性化学成分的 GC-MS 联用分析研究

谭斌¹, 周双德¹, 张友胜²

(1. 湖南农业大学湖南省天然产物工程技术中心, 湖南 长沙 410128)

(2. 广东省果蔬加工重点实验室, 广东 广州 510610)

摘要: 采用水蒸气蒸馏法分别提取江永香柚外黄皮和内白皮中的挥发性成分, 经 GC-MS 联用分析, 分别鉴定出 61 种和 22 种化合物。江永香柚外黄皮中挥发性成分以柠檬烯碳氢化合物为主体成分, 其中柠檬烯含量占粗精油的 76.04%, 江永香柚内白皮则以十八碳二烯酸、棕榈酸和七聚氧化乙烯为主体成分。

关键词: 江永香柚; 挥发性成分; 外黄皮; 内白皮

中图分类号: TS207.3; **文献标识码:** A; **文章编号:** 1673-9078(2008)05-0490-04

The Volatile Components in Peel of *Citrus Grandis* by GC-MS

TAN Bin¹, ZHOU Shuang-de¹, ZHANG You-sheng²

(1. The Hunan Engineering and Technology Center for Natural Products, Changsha 410128, China)

(2. Guangdong Key Lab of Deep Processing of Fruit and Vegetable, Guangzhou 510610, China)

Abstract: The essential oil in the outer yellow and inner white peels of *Citrus Grandis* Planted in Jianguyong (Huan Province) was extracted by steam distillation. GC-MS analysis showed that 61 and 22 kinds of compounds existed in the essential oil in the outer yellow and inner white peels, respectively. The main components in the essential oil of outer yellow peel were hydrocarbons, among which limonene was found with high content of 76.04%. In white peels, octadecadienoic acid, hexadecanoic acid, and ethylene oxide heptamer were found to be the main compounds.

Key words: *Citrus Grandis*; volatile component; outer yellow peel; inner white peel

江永香柚是湖南省江永县种植的一个典型地方柚类水果, 相传清朝时从广西传入, 它的原始品种是广西容县的沙田柚。据湖南省《江永县志》记载, 道光年间江永县境内已是“桔柚凝烟翠”, 到处是成片的柚园。至今, 江永县粗石江镇还有二三十棵近百年历史的老柚树。因柚树生长在古代河流沙砾冲积物上, 土壤中矿物质含量多, 加之当地果农的精心培育, 成熟的柚果散发出浓郁香味, 多汁脆嫩、营养丰富, 是不可多得的果中佳品。

江永香柚属于芸香科柚属, 叶型似心脏。常绿乔木, 树形开张, 经济寿命 60 年左右。花大白色, 果实形似葫芦, 成熟后色泽金黄, 果底有铜钱般的圆圈印环, 俗称“金钱花”, 是辨别真假香柚的标志。果肉似白玉, 厚实汁多, 清香嫩脆, 带有蜜味。据测定, 内含可溶性固形物 15.2%, 总糖 13.86%, 总酸 0.28%, 每 100 克果汁含维生素 C 158.1 毫克。具有降血压、助

收稿日期: 2007-12-18

作者简介: 谭斌 (1968-), 女, 工程师, 主要研究方向为仪器分析

消化、止咳化痰、健脾、通便之功能。柚皮可作蜜饯, 花、叶可提炼芳香油, 柚汁可做成饮料罐头。柚果可贮藏 180 天以上, 有“天然罐头”之美称。1989 年, 江永香柚被湖南省农业厅评为优质产品; 1995 年, 江永被国家农业部命名为“中国香柚之乡”; 1997 年, “永明牌”江永香柚获评第三届中国农业博览会名牌产品; 1999 年, 江永香柚被省政府授予“湖南十大名优农产品”称号, 同年被全国流通协会命名为“中华名果”。江永香柚果实食用或加工后, 大约剩下 50% 果皮, 从中可提取高附加值的产品如香精油、黄酮类化合物、果胶、色素等产品, 以拓展柚果的利用途径, 提高金柚的整体经济效益。柚皮精油具有祛痰、止咳、平喘、促进胃肠蠕动、促进消化液分泌、镇痛、溶解胆结石、抗菌消炎和清除自由基等作用, 可作医药、食品、饮料、化妆品的原料^[1]。

为明确江永香柚柚皮精油中活性成分的结构和种类, 为江永香柚柚皮的深加工和综合利用提供理论依据, 本文对江永香柚柚皮精油进行了 GC-MS 测定。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

HP5890II GC/5972 MSD 气-质联用系统（美国安捷伦公司），水蒸汽蒸馏仪。

1.2 样品与试剂

鲜果江永香柚，由湖南江永县果农惠赠。

相关试剂为 AR 级。

2 方法

2.1 柚皮精油的提取

分别取新鲜江永香柚外黄皮和内白皮各 50 g，切成约 10 mm 大小的细粒，按水蒸汽蒸馏法进行精油提取，每次 30 min，连续 2 次，分别合并所提取的精油。精油提取后，直接进 HP5890II GC/5972 MSD 气-质联用系统进行化学成分检测。

2.2 色谱条件

样品采用非极性柱色谱柱 DM-5 柱（30 cm×0.25 mm×0.25 μm）；程序升温为 50 °C，保持 5 min，然后以 3 °C/min 升至 230 °C，再以 6 °C/min 升至 290 °C；无分流进样，载气为氦气，流速 2.0 mL/min，柱头压为 10.0 psi；电离方式为 EI，电子倍增器的电压(EMV)为 1600 eV；扫描质量范围 (m/z) 50~500 amu；数据采集与处理系统为 HP 工作站。

根据质谱特征离子源及相对保留指数进行样品定性，并与仪器所附谱库（WILEY）的标样质谱图进行比较。其吻合度 >95%。

3 结果与讨论

3.1 柚皮精油的含量

江永香柚的柚果结构与其他柑橘类果实相似，可划分为外黄皮层、内白皮层和瓢瓣、中心柱等几部分。外表皮不规则，细胞高度木质化并覆蜡质，接着是几层较薄的含有色素黄酮的细胞，这两层常称黄皮层。黄皮层内部为几层白色薄壁细胞，称白皮层，在柑橘类水果中以柚类水果最厚，一般在 15~25 mm 之间。本实验中分别取 50 g 鲜柚外黄皮和内白皮经水蒸汽蒸馏提取 2 次后，精油提取率分别为 3.01% 和 0.96%。由此可见，江永香柚鲜柚皮中的精油主要存在于外黄皮中，内白皮中的含量较少。与沙田柚相比，江永香柚外黄皮和内白皮中的精油含量提高了 30% 左右^[2]。

3.2 柚皮精油组成

3.2.1 柚外黄皮的精油组成

按 2.1 和 2.2 的实验方法和分析条件对江永香柚皮

中香气成分进行气相 GC-MS 分析，各峰的鉴定通过 WILEY 质谱数据系统检索并与标准质谱图比较分析而得，用峰面积归一化法测定各成分的相对含量。

表 1 江永香柚柚外黄皮的挥发性成分

Table 1 The volatile component in outer yellow peel of citrus

<i>grandis</i>			
No.	Ret Time	Compounds	Content /%
1	4.611	α-Pinene	0.32
2	5.021	Butanoate ethyl	0.05
3	6.460	β-Myrcene	1.16
4	8.205	Limonene	76.04
5	9.291	1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-, (Z)-	1.67
6	9.499	1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-, (E)-	0.08
7	9.972	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	1.10
8	14.970	Furfuryl-(2)-alcohol,	0.74
9	15.344	2-Pyridinamine	0.17
10	15.798	Linalool oxide	0.25
11	16.782	Photocitrala	1.15
12	17.269	α-Terpinolene	0.05
13	18.816	trans-Caryophyllene	0.21
14	19.336	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	0.53
15	19.454	Hexanoic acid, hexyl ester	0.94
16	19.972	P-mentha-trans-2,8-dien-1-ol	0.67
17	22.480	2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-	0.59
18	22.997	Cyclopentanone, 2-(1-methylpropyl)-	0.46
19	23.382	Benzoic acid, 2-hydroxy-, 1-methylethyl ester	0.52
20	23.861	Benzoic acid, 2-hydroxy-, 1-methylethyl ester	0.49
21	23.952	Cyclohexanol, 2-methylen-5-isopropenyl-	0.45
22	24.908	cis-Carveol	0.35
23	25.222	trans-Geraniol	0.32
24	25.576	cis-Carveol	0.23
25	26.066	1-(methylenecyclopropyl)-cyclopentanol	0.32
26	27.527	2-(N-methyl-N-methyl-D2-amino)pyridine	0.64
27	27.850	(+)-trans-Isolimonene	0.15
28	28.245	Perilla alcohol	0.15
29	28.673	8-Octadecynoic acid, methyl ester	0.10
30	29.249	Camphene	0.08
31	29.896	Bicyclo[2.2.2]octane, 1-bromo-4-methyl-	0.72

(转下页)

(接上页)

No.	Ret Time	Compounds	Content /%
32	30.823	1,3,5-Hexatriene, 3-methyl-, (E)-	0.15
33	31.695	Linalool	0.12
34	32.864	β -Himachalene	0.51
35	33.321	Limonene oxide	0.18
36	33.783	Limonene glycol	0.37
37	34.100	3,4-Octadiene, 7-methyl-	0.24
38	34.374	1-Hexadecene	0.14
39	34.810	2(1H)-Naphthalenone	0.07
40	35.279	Farnesol	0.10
41	35.721	1-Hexadecene	0.09
42	37.720	Dehydrotricyclo-eka-santalal	0.06
43	37.912	nootkatone	3.21
44	39.314	3-Octadecene, (E)-	0.08
45	40.725	9-Fluoro-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracene -10-ammonium fluoroborate	0.12
46	41.159	Tetradecanoic acid	0.11
47	42.211	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	0.02
48	43.165	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	0.25
49	44.273	Pentadecanoic acid	0.43
50	44.985	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	0.25
51	45.422	Octadecanal	0.23
52	46.411	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	0.15
53	46.765	3,6,9,12-Tetraoxahexadecan-1-ol	0.10
54	47.445	Hexatriacontane	0.15
55	47.721	3,6,9,12,15-Pentaoxanonadecan-1-ol	0.07
56	48.325	Heptadecene-(8)-carbonic acid-(1)	0.32
57	49.410	11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester	0.58
58	51.169	11,14,17-Eicosatrienoic acid, methyl ester	0.21
59	51.332	Osthol	0.08
60	54.421	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	0.12
61	62.087	Silane, (2-methoxyethoxy)trimethyl-	0.23

从江永香柚柚外黄皮精油提取物的总离子流色谱图中共鉴定了61种化合物, 占总组成的76.31%。结果表明, 江永香柚外黄皮精油提取物的组成中其中主要成分为柠檬烯(Limonene), 占了精油总量的76.04%, 其次为诺卡酮(nootkatone, 3.21%)、1,3,6-Octatriene,3,7-dimethyl-,(Z)- (1.67%)、月桂烯(β -Myrcene, 1.16%)、Benzene,1-methyl-4-(1-methylethyl)- (1.10%)、Hexanoic acid, hexyl ester (0.94%)、3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-(0.53%)、Photocitrala (1.15%)、Bicyclo [2,2,2]octane,1-bromo-4-methyl-(0.72%)、P-mentha-

trans-2,8-dien-1-ol (0.67%)、2-Cyclohexen-1-one,2-methyl-5-(1-methylethenyl)-(0.59%)、Benzoic acid,2-hydroxy-,1-methylethyl ester (0.52%)等化合物, 其余相对含量均小于0.5% (表1)。柠檬烯是一种萜类化合物, 分子式为C₁₀H₁₆, 是香料工业中合成重要香气物质香芹酮、松油醇的主要原料, 同时也是一种重要的药品原料。药品柠檬烯胶囊为柠檬烯与淀粉制成的胶囊剂, 具有理气开胃、消炎、止痛、利胆、溶石等作用, 主要治疗胆囊炎、胆石症、胆管炎、胆道手术后综合症、消化不良等肝胆疾病。

表2 柚内白皮的挥发性成分

Table 2 The volatile component in inner white peel of *citrus grandis*

No.	Ret Time	Compounds	Content /%
1	4.951	Sabinene	0.80
2	6.611	Ethylene oxide heptamer	14.35
3	10.617	Octanal	0.82
4	11.184	Furan, 3-(4-methyl-3-pentenyl)-	0.72
5	13.553	Myrtenol	0.83
6	13.794	2-Propenoic acid, methyl ester	1.71
7	15.211	Linalool oxide	1.31
8	15.450	Acetic acid	1.24
9	15.671	2-Furancarboxaldehyde	1.50
10	15.720	Hydrazine, 1,1-dimethyl-	2.14
11	20.821	2-Furanmethano	0.97
12	21.667	α -Terpineol	0.93
13	21.348	Z-Citral	0.88
14	21.725	Linalyl propionate	0.90
15	30.102	Phosphine, triethyl-	5.18
16	33.635	Hydrazine, 1,2-dibutyl-	3.99
17	37.102	2,4,5-Trimethoxy-1-propenylbenzene	1.06
18	37.751	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	2.65
19	37.926	3,6,9,12,15-Pentaoxanonadecan-1-ol	0.72
20	44.242	Hexadecanoic acid	23.05
21	45.502	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	1.97
22	49.319	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	32.28

从表1还可看出, 在柚子外皮精油中鉴定出多种在含量上占绝对地位的萜烯化合物的同时, 还鉴定出相对含量较少的含氧化合物如醇、醛、酚、醚等化合物, 这些化合物在形成柚子特有香气方面起重要作用。如氧化沉香醇(Linalool oxide)、沉香醇(Linalool)

(下转第 482 页)