

# 亚临界流体提取梅州金柚柚皮精油的研究

李脉<sup>1</sup>, 杨继国<sup>2</sup>, 宁正祥<sup>2</sup>, 蓝启添<sup>3</sup>

(1. 广东食品药品职业学院, 广东广州 510520) (2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)  
(3. 丰顺县洋西坑生态农业科技有限公司, 广东梅州 514300)

**摘要:** 本研究在获得梅州金柚油泡层的基础上, 就亚临界流体提取技术应用于柚皮油泡层精油的提取进行了探讨。研究结果表明: 在提取温度40℃、油泡层烘干方式为60℃热风烘干或自然晾晒, 油泡层含水量8.0%、提取次数2次的条件下, 以丁烷为介质亚临界提取柚皮油泡层中的精油, 精油得率达到2.36%; 得到的柚皮精油为具有独特柚子芳香的黄色油状液体, GC-MS分析表明, 该精油组分主要以萜烯类形式存在, 其中含量最高的成分是D-柠檬烯, 含量达到81.27%。

**关键词:** 梅州金柚; 精油; 亚临界提取; GC-MS;

文章编号: 1673-9078(2013)5-1068-1071

## Extraction of Essential Oil from Meizhou Shatian Shaddock Peel by Subcritical Fluid

LI Mai<sup>1</sup>, YANG Ji-guo<sup>2</sup>, NING Zheng-xiang<sup>2</sup>, LAN Qi-tian<sup>3</sup>

(1. Guangdong Food and Drug Vocational College; Guangzhou 510520, China)

(2. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(3. Fengshun Yangxiken Ecological agriculture science and technology CO., LTD., Meizhou 514000, China)

**Abstract:** The possibility of extracting essential oil from the oiliness layer of Meizhou Shatian shaddock peel by subcritical fluid was discussed in this study. The results showed that when the extraction temperature, oiliness layer drying method, oiliness layer water content and extrcing times were 40℃, 60℃ hot air drying or natural drying, 8% and 2, respectively, essential oil yield reached 2.36% by subcritical extraction technology with butane as medium. The shaddock peel essential oil was a yellow oil aromatic liquid with typical shaddock peel special flavour. GC-MS analysis showed that, the essential oil components mainly existed in the form of terpenes, in which D- limonene showed the highest content of 81.27%.

**Key words:** Meizhou Shatian shaddock; essential oil; subcritical fluid extraction technology; GC-MS

梅州金柚肉质脆嫩、清甜爽口、味隽回甘, 是天然保健食品, 素有“水果之王”之称, 又由于其耐贮藏运输, 故又有“天然水果罐头”之称, 是广东地区除荔枝、龙眼之外的又一特色水果, 主要产区在梅州。梅州现有柚子种植面积约35万亩, 产量约50万t, 被农业部认定为全国唯一的“金柚之乡”。梅州金柚虽然已经实现了规模化种植, 产量很高, 但也存在一些问题, 突出的是: 柚果深加工程度低下, 多以鲜食为主, 存在严重的资源浪费; 金柚加工产业链极不完整, 现有的加工技术也不能满足柚子深加工的需要。

柚皮精油是柚子表皮油泡层中含有的一类具有芳香气味, 在常温下能挥发的油状液体物质的总称, 由

收稿日期: 2013-01-05

基金项目: 广东省教育部产学研结合项目 (2011B090400330)

作者简介: 李脉 (1976-), 男, 讲师, 生物化工技术

通讯作者: 杨继国 (1977-), 男, 博士, 副研究员, 食品科学、油脂工程

萜烯类、醇类、醛类和酯类组成。柚皮精油具有柚子独特的芳香风味, 具有祛痰、止咳、平喘、镇痛、抗菌消炎等作用<sup>[1]</sup>, 可作医药、食品、饮料、化妆品的功能性增香物质。陈龙<sup>[2]</sup>进行了超临界流体萃取柚子皮精油的研究; 杨舜娟等<sup>[3]</sup>采用水蒸气蒸馏提取沙田柚表皮的精油, 经GC-MS分析鉴定出22种组分, 其中柠檬烯含量为95.5%; 赵雪辉<sup>[4]</sup>通过采用GC-MS-DS技术, 对胡柚皮中挥发性成分进行了分析, 共检测鉴定出49种化合物, 其中萜烯类化合物占主导地位, 优势成分为柠檬烯(相对含量35.29%)。由于受到柚皮资源的限制和对柚皮精油提取、精制、稳定化等技术方面的研究还不够, 柚皮精油存在有杂味、品质不稳定等问题, 也就未能得到工业化应用。

植物精油的萃取方法主要包括: 水蒸气蒸馏、同时蒸馏萃取、微波辅助萃取、超声波萃取或超声波辅助萃取、超临界CO<sub>2</sub>流体萃取、亚临界水萃取等<sup>[5]</sup>。亚

临界流体提取是以亚临界状态的流体为溶媒,从天然产物中提取目标组分的一种新技术,具有提取效率高、非热加工、节能、成本低、易于和产物分离等优点<sup>[6]</sup>,在美国、日本等国虽早有实验室的研究报道<sup>[7]</sup>,但成功应用于工业化生产还是安阳漫天雪食品制造有限公司<sup>[8]</sup>,开发出低温大豆蛋白粉。目前,亚临界流体提取技术已经开始应用于特种油脂提取、天然色素提取、辣椒碱提取等领域得到了小规模的应用。

本研究以在柚子的深加工中必然会大量产生的副产物—柚子皮(占柚果总重量约 40~50%)为切入点,在实现柚皮的油泡层、白囊层与果肉分离的基础上,将亚临界流体提取应用于柚皮油泡层精油的提取,以期获得高品质柚皮精油,为其工业化应用提供条件。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验原料

沙田柚由丰顺县洋西坑生态农业科技有限公司提供;柚皮油泡层为梅州金柚由柚子专用削皮机首先切削下来的柚子外层 1 mm 左右的黄色表皮;乙醇等试剂为分析纯级。

### 1.2 主要仪器设备

柚子专用削皮机,广州达桥食品设备有限公司;亚临界提取实验室成套设备,提取罐容积 2 L;Trace DSQII 型气相色谱质谱联用仪,美国 Finnigan 公司;水浴恒温振荡器、旋片式真空泵等。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 柚皮精油的亚临界流体提取

采用亚临界流体提取技术提取柚皮油泡层中的精油,提取介质为丁烷。取不同处理后的柚皮油泡层,粉碎至 20~40 目后装袋,置于提取罐中,抽真空至 0.01 MPa 以下后,通入原料重量 1.5 倍的液化后的丁烷,在一定温度下(操作压力为对应的蒸汽压)提取 40 min 后放出液体,再次通入原料重量 1.5 倍的液化后的丁烷进行下次提取,多次提取后,放出的液体(精油和溶剂混合物)经减压气化即获得脱溶精油粗产品,减压气化的条件为:表压达到 0 MPa 后抽真空脱溶,当表压为-0.09 MPa、温度为 40~50 °C,维持 50 min;脱除的溶剂回收循环使用。

往精油粗产品中加入乙醇溶解,放入-5 °C 冰箱中冷冻过夜,低温抽滤,滤液进行真空浓缩,即得柚皮精油。

#### 1.3.2 柚皮精油化学组成的测定

柚皮精油采用气质联用分析仪测定其化学组成,色谱条件为:色谱柱为 TR-35MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);初始柱温 50 °C,保持 1 min

后以 5 °C/min 的速度升温,在 300 °C 保持 2 min。进样口温度 300 °C;载气为氦气,流速 1 mL/min,样品进样量为 1 μL。质谱条件:电离方式 EI,电离电压 70 eV,离子源温度 200 °C,扫描质量范围 50~650 m/z;质谱数据库为 NIST05 数据库。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取温度对柚皮精油提取的影响

表 1 不同温度下提取实验的结果

Table 1 The results of extracting essential oil at different temperatures

| 温度/°C  | 20   | 30   | 40   | 50   | 60   |
|--------|------|------|------|------|------|
| 压力/MPa | 0.19 | 0.25 | 0.34 | 0.55 | 0.68 |
| 精油得率/% | 0.97 | 1.30 | 1.55 | 1.62 | 1.66 |

提取时的操作温度对产物最终的提取效果有重要影响,本实验分别在 30 °C、40 °C、50 °C、60 °C 的温度下按 1.3 步骤提取柚皮油泡层中的香精成分(柚皮油泡层 80 °C 热风干燥至含水量 10% 以下,提取次数为 1 次,操作压力为该温度下对应的溶剂蒸汽压),结果见表 1。由表 1 结果可知,在萃取压力为 1 MPa 以下时,柚皮精油的得率随温度升高而增加。但当温度超过 40 °C 后,精油得率增量就很小了。亚临界提取过程中,温度升高可以提高溶剂的溶解能力,但温度的升高同时会导致系统操作压力明显升高,而增加对设备的要求和操作的危险性。因此,40 °C 为适宜的柚皮精油的亚临界提取温度。

### 2.2 物料含水量对柚皮精油提取的影响

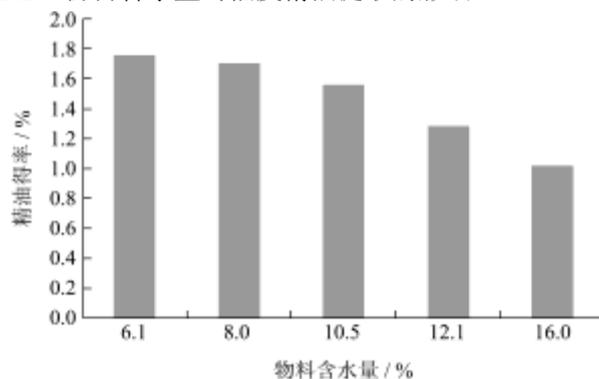


图 1 物料含水量对精油提取影响的结果

Fig.1 Influence of water content of the material on the essential oil extraction

在提取温度 40 °C、提取次数 1 次的条件下,按 1.3 步骤考察物料不同的含水量(柚皮油泡层 80 °C 热风干燥,不同时间分别取样,测定其含水量)对香精提取效果的影响,结果如图 1 所示。由图 1 结果可知,物料含水量对亚临界精油的提取有较大影响,物料中的水分过多会影响溶剂液化丁烷对物料的渗透与扩

散,影响精油的溶出,在实际生产中应注意将物料烘干至含水量 10% 以下,但低于 8% 以后提取率增加的幅度已经很小,而且还会增加烘干时间和能耗,所以亚临界提取柚皮精油时物料适宜的含水量为 8% 左右。

### 2.3 物料烘干方式对柚皮精油提取的影响

柚子具有一个特性就是在加工过程中很容易产生蒸煮味等杂味,尤其经过长时间的受热过程后,蒸煮味等杂味就比较明显,影响最终加工产品的风味,因此本研究也考察了柚皮油泡层不同烘干方式对柚皮精油提取的影响。刚得到的新鲜柚皮油泡层分别采用 100 °C 热风烘干、80 °C 热风烘干、60 °C 热风烘干、自然晾晒的方式将油泡层的含水量降至 8% 左右,然后在提取温度 40 °C、提取次数 1 次的条件下,按 1.3 步骤进行柚皮精油的提取,结果如表 2 所示。

表 2 烘干方式对提取实验影响的结果

Table 2 Influence of drying method on the essential oil extraction

| 烘干方式   | 100 °C 热风 | 80 °C 热风 | 60 °C 热风 | 自然晾晒 |
|--------|-----------|----------|----------|------|
| 精油得率/% | 1.66      | 1.69     | 1.75     | 1.73 |
| 精油风味   | 杂味明显      | 有杂味      | 轻微杂味     | 芳香纯正 |

由表 2 结果可知,柚皮油泡层烘干方式对精油的得率影响有限,但对得到的柚皮精油的风味有较大的影响,温度较高的烘干方式所得到的精油就会有蒸煮杂味,影响精油整体风味,也影响到精油在饮料、糖果等领域的应用,而采用 60 °C 热风或自然晾晒所得到的精油风味就比较纯正,柚子特有的芳香比较明显,蒸煮味等杂味就很小,因此,在以后的研究与生产中,要注意控制新鲜柚子油泡层的处理,避免高温过程,采取低温烘干或自然晾晒将油泡层水分降低。

### 2.4 提取次数温度对柚皮精油提取的影响

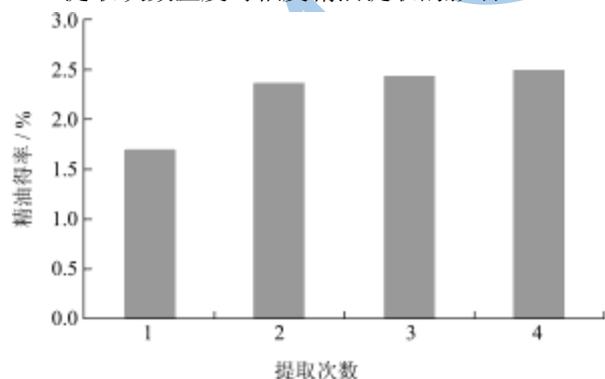


图 2 提取次数温度对柚皮精油提取的影响

Fig.2 Influence of extraction time on the essential oil extraction

在提取温度 40 °C、柚子油泡层含水量 8.0% (采用 60 °C 热风烘干) 的条件下,按 1.3 步骤考察提取次数对柚皮精油得率的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,提取次数对亚临界精油得率的影响也比较明显,

当提取次数到 2 次时,精油得率已达到 2.36%,随着提取次数的增加,精油几乎被完全提取,再增加提取次数,精油得率变化不大。

### 2.5 柚皮精油的 GC-MS 分析

实验得到的梅州金柚柚皮精油为具有独特柚子芳香的黄色油状液体,难溶于水,易溶于乙醇等有机溶剂,并对其进行了 GC-MS 分析以确定其主要的化学成分。图 3 是柚皮精油的 GC-MS 分析图,表 3 为该提取物的化学组成及相对含量。

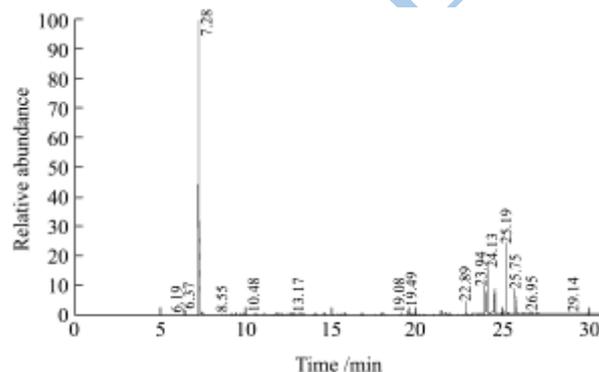


图 3 柚皮精油的 GC-MS 分析结果图

Fig.3 GC-MS analysis result of the shaddock essential oil

表 3 柚皮精油 GC-MS 分析结果

Table 3 GC-MS analysis result of the shaddock essential oil

| 出峰时间/min | 相对含量/% | 物质名称  |
|----------|--------|---|
| 6.37     | 1.25   | $\alpha$ -Pinene  |
| 7.28     | 81.27  | D-limonene  |
| 18.99    | 0.20   | Eicosane  |
| 19.08    | 0.32   | 2(3H)-Naphthalene   |
| 19.49    | 0.66   | n-Hexadecanoic acid   |
| 22.89    | 1.12   | Osthole   |
| 23.94    | 2.58   | Butyrophenone, 4'-tert-butyl-2',6'-dimethyl-                    |
| 24.13    | 7.76   | 2H-1-Benzopyran-2-one,7-methoxy-6-(3-methyl-2-oxobutyl)-        |
| 24.51    | 2.39   | 7-Methoxy-1-methyl-8(1H)-cycloheptapyrazolone                   |
| 25.75    | 2.21   | H-1-Benzopyran-2-one,6-(2,3-dihydroxy-3-methylbutyl)-7-methoxy- |

柚皮金柚的 GC-MS 分析表明,该精油组分中碳氢化合物主要以萜烯类形式存在,如柠檬烯(81.27%),蒎烯(1.25%)等单萜类化合物,香叶醛、反式橙花叔醇、香豆素等在香精油中均有一定含量。沙田柚果皮香精油中含量最高的成分是 D-柠檬烯,占 81.27%,这比文献<sup>[1]</sup>报道沙田柚皮精油中的柠檬烯含量要低,但是比文献<sup>[4]</sup>报道的胡柚皮精油中柠檬烯含量要高很多。柠檬烯别名苧烯,单萜类化合

物,具有良好的镇咳、祛痰、抑菌作用,复方柠檬烯在临床上可用于利胆、溶石、促进消化液分泌和排除肠内积气,而且在抗肿瘤活性方面有很好的功效。因此梅州金柚果皮可以作为柠檬烯的重要来源,提取纯化后获得高品质柠檬烯产品,应用于食品、医药和化妆品等领域。

### 3 结论

本研究在获得梅州金柚油泡层的基础上,就亚临界流体提取技术应用于柚皮油泡层精油的提取进行了探讨。以丁烷为介质亚临界提取柚皮油泡层中的精油的优化条件为:提取温度 40 °C、油泡层烘干方式为 60 °C 热风烘干或自然晾晒、油泡层含水量 8.0%、提取次数 2 次,在此条件下,柚皮精油的得率达到 2.36%;得到的柚皮精油为具有独特柚子芳香的黄色油状液体,GC-MS 分析表明,该精油组分主要以萜烯类形式存在,其中含量最高的成分是 D-柠檬烯,含量达到 81.27%。梅州金柚果皮提取精油,即得到了具有特殊风味和生理功能的柚皮香精外,提完精油的粕由于未受热变性变色,还有利于进行柚皮苷的提取、有机饲料等加工与应用,实现柚子皮的综合加工与利用,促

进梅州金柚精深加工与产业链的延长,可以作为金柚果皮及其精油还是柠檬烯的重要来源,具有广泛的应用前景。

### 参考文献

- [1] 贾冬英,姚开,谭敏.柚果皮生理活性成分研究进展[J].食品与发酵工业,2000,27(11):74-78
- [2] 陈龙.超临界流体萃取柚子皮香精油的工艺研究[J].饮料工业,2007,10(7):11-13
- [3] 杨舜娟,林电伟,温汉辉,等.GC-MS 法分析柑桔属果皮精油 III.梅县沙田柚精油分析[J].分析测试学报,1994,13(6):56-59
- [4] 赵雪辉.柚皮化学成分及其活性研究[D].杭州:浙江大学博士学位论文,2003
- [5] 沈强,司辉清.国外对植物精油萃取方法的研究进展[J].食品工业科技,2008,30(8):349-355
- [6] 韩延欣,柴守环,王智民.亚临界流体萃取溶剂及萃取方法 [P].CN101161324:2006
- [7] Henry Rosenthal. Oil treating process [P].US2152664:1939
- [8] 祁颀.液化石油气浸出油脂工艺的研究[J].中国油脂, 1995, 2:16-22