

沙田柚皮精油分子蒸馏分离及成分分析

郭畅^{1,2}, 傅曼琴², 徐玉娟², 余元善², 唐道邦², 王治同¹

(1. 吉林农业大学食品科学与工程学院, 吉林长春 130118) (2. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业部功能食品重点实验室, 广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610)

摘要: 为比较不同方法提取沙田柚果皮精油的成分, 分别采用冷磨法与水蒸气蒸馏法提取沙田柚果皮精油, 使用分子蒸馏设备将所得原油分别分为轻、重组分, 通过气相色谱-质谱法(GC-MS)分别对原油及各组分进行成分分析, 得到柚皮冷磨油和水蒸气蒸馏油及其各自轻重组分挥发性成分的指纹图谱。结果显示共检出 33 种挥发性成分, 主要为烯烃类、醇类、酯类、醛类和酮类。冷磨油和水蒸气蒸馏油挥发性成分差别较大, 共有成分为 14 种, 经对比分析发现冷磨法比水蒸气蒸馏法更能保留原有的精油香气成分。分子蒸馏分离后, 各级馏分中成分数量及相对含量差异显著, 轻组分中烯烃类物质含量均超过 99%, 说明分子蒸馏可有效分离纯化沙田柚精油, 可用于柚子精油的综合加工利用。

关键词: 沙田柚; 精油; 挥发性成分; 分子蒸馏; 气相色谱-质谱法(GC-MS)分析

文章编号: 1673-9078(2018)06-260-266

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.6.036

Molecular Distillation Separation and Composition Analysis of Essential Oil from Shatian Pomelo Peel

GUO Chang^{1,2}, FU Man-qin², XU Yu-juan², YU Yuan-shan², TANG Dao-bang², WANG Zhi-tong¹

(1.College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)(2.Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture/Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Sericultural & Agri-Food Research Institute Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510610, China)

Abstract: In order to compare the components of Shatian pomelo peel essential oil by different methods, essential oil of Shatian pomelo peels were extracted by cold grinding method and steam distillation, respectively. Further, molecular distillation equipment was used to separate the essential oils into light and heavy components. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to analyze the composition and structure of essential oils and its components, and the finger-prints of essential oil of cold grinding oil and steam distillation oil of pomelo peel were obtained. The results showed that there were 33 kinds of volatile components, mainly for alkenes, alcohols, esters, aldehydes and ketones. There were significant differences on volatile components between the cold grinding oil and steam distillation oil, and the common components were 14 kinds. Cold grinding method were more able to keep the aroma components of the original than steam distillation method. After separation by molecular distillation, the fractions, quantities and relative contents of fractions at different levels were significantly different. The content of olefins in the light fractions was more than 99%, indicating that the molecular distillation could effectively purify Shatian pomelo essential oil and could be used for comprehensive processing and utilization of pomelo essential oil.

Key words: Shatian pomelo; essential oil; volatile component; molecular distillation; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

沙田柚(*Citrus grandis* L. Osbeck cv. *Shatian*), 在我国分布广泛, 广东、广西、湖南和重庆等地都有栽培,

收稿日期: 2018-01-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0400900); 广东省自然科学基金项目(2015A030310284, 2015A030312001); 公益性行业(农业)科研专项(201503142-03); “十二五”国家科技支撑计划项目(2015BAD16B09); 广东省农业攻关项目(2015A020209065)

作者简介: 郭畅(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全

通讯作者: 唐道邦(1973-), 男, 研究员, 硕士, 研究方向: 农产品加工;

王治同(1974-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 发酵工程

素有“柚中之王”的美称。柚皮中含有多种活性成分, 如: 果胶、色素、柚皮甙和精油等, 具有一定的药用价值^[1]。精油存在于植物果核、果皮中, 是常温下能挥发的油状液体物质, 是植物中具有芳香气味的重要次生代谢产物^[2]。精油具有杀菌、消炎的功效, 通常由烯烃、烷烃和醇类等物质组成。柚皮精油因其独特的清香味被人们喜爱, 逐渐成为日用品、化妆品中常见的添加剂。精油所含化学成分与很多因素有关, 同一种植物的精油由于提取方式不同, 其化学成分会有一定差别^[3]。植物精油常见的提取方法主要有: 水蒸

气蒸馏法、冷磨法、冷榨法、超临界 CO₂ 流体萃取法、微波辅助萃取法和超声波萃取法等^[4]。本研究采用水蒸气蒸馏法与冷磨法提取沙田柚精油。

冷磨油是采用机械方法破坏柚子油胞，同时用喷淋水把油冲洗出来，再通过离心分离而得。由于未经化学处理和热处理，故冷磨油质量最好，价值最高，但操作复杂，提油率低。水蒸气蒸馏法是一种传统提取精油的方法，具有设备简单、易操作和高效等特点^[5]，由于精油具有低沸点、密度低于水等特点，使其在加热时可随着水蒸气的挥发出来，与水分层，便于分离。宋平等^[6]采用冷压法、水蒸气蒸馏法和 CO₂ 超临界萃取法三种方法提取沙田柚柚皮精油，发现水蒸气蒸馏法在提取会导致部分精油成分挥发或分解，冷压法可以保持沙田柚柚皮精油成分。

分子蒸馏技术是近几年新型的一种用于液-液分离的技术手段^[7]，又称为短程蒸馏。是一种常用的高效、无污染的分离及浓缩技术，在高真空度下进行，受热时间较短，能够保证热敏性物质不在分离过程中被破坏，是分离和纯化天然产物的常用方法^[8]。杨颖等以分子蒸馏技术对葡萄柚进行脱萜类物质精制，发现分子蒸馏对葡萄柚精油具有良好脱萜效果^[9]。

本试验分别采用冷磨法与水蒸气蒸馏法提取沙田柚柚皮精油，再通过分子蒸馏对原油进行分馏，将精油中含量高的烯烃分离，使其他组分浓度增高，以便检测。对所得馏分及原油成分进行分析，找出冷、热两种精油的差异成分。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

沙田柚采于广东省梅州市嘉丰果园，挑选颜色、大小、成熟度一致，且表皮无损伤的果实。削皮，去果肉、白色内皮，黄色果皮部分用于精油挥发性成分的提取和分析。

甲醇（色谱纯），美国 TEDIA 公司；无水硫酸钠、氯化钠（分析纯），天津市大茂化学试剂厂；正构烷烃标准品（C₆~C₂₀），美国 Sigma 公司。

1.2 仪器与设备

GC-MS 6980N/5975B 气质联用仪，美国 Agilent 公司；ME204 分析天平，瑞士 METTLER 公司；YH 系列电热器，江苏近湖镇教学仪器厂；柚子磨皮机，新乡市领先轻工机械有限公司；DHY400 蝶式分离机，辽阳天兴离心机有限公司；RY-JYTQ-20 隔水蒸馏提取植物精油设备，上海锐元机械设备有限公司；MDS-80

分子蒸馏装置，广州市浩立生物科技有限公司。

1.3 方 法

1.3.1 冷磨油和水蒸气蒸馏油的制备

冷磨油的制备：选取成熟度一致的新鲜沙田柚，放入柚子磨皮机内磨皮，经水流冲洗后得油水混合液，蝶式分离机离心去除水分，进一步加无水硫酸钠脱水得到冷磨油。水蒸气蒸馏油的制备：选取成熟度一致的新鲜沙田柚，取黄色果皮部分，适当剪碎，放入热蒸馏设备中，加热提取精油，待冷却后收集精油，无水硫酸钠脱水得水蒸气蒸馏油。本实验用冷磨油和水蒸气蒸馏油均为广东安田天然精油科技有限公司提供。

1.3.2 分子蒸馏

取 100 g 冷磨油和水蒸气蒸馏油分别进行分子蒸馏。进料速度 0.2~0.3 L/h，真空度为 200 MPa，加热温度为 35~45 °C，冷却温度为 20~25 °C，刮磨转速为 300 r/min。分别收集轻组分和重组分，备用。以上操作重复三次。

馏分得率按下式计算：

$$\text{馏分得率}/\% = \frac{\text{馏分质量}}{\text{原油质量}} \times 100$$

式中：质量单位：g。

1.3.3 精油的气质联用（GC-MS）分析

冷磨原油、水蒸气蒸馏原油、冷磨油的轻组分、冷磨油重组分、水蒸气蒸馏油的轻组分、水蒸气蒸馏油重组分通过甲醇（色谱纯）稀释 20 倍后分别在 GC-MS 联用仪上进行分析。

色谱条件：色谱柱为安捷伦 DB-5MS 石英毛细柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；升温程序：起始柱温 40 °C，以 10 °C/min 的升温到 70 °C，保持 3 min，然后以 3 °C/min 的升温到 190 °C，保持 2 min，再以 10 °C/min 的速率升温到 250 °C，保持 3 min；载气（He）流速 1.0 mL/min，压力 2.5 kPa；分流比：20:1；进样量 1.0 μL。

质谱条件。电子轰击电子源；电子能量 70 eV；传输线温度 275 °C；离子源温度 230 °C；激活电压 1.5 V；质量扫描范围 *m/z* 50~500。

1.4 精油定性定量分析

定性分析：应用 GC-MS 联用仪进行鉴定，并利用 C₆~C₂₀ 正构烷烃的保留时间计算各个色谱峰的保留指数。运用计算机谱库（NIST06/WILEY7.0）进行初步检索及资料分析，同时结合文献的保留指数进行比对，确认挥发性物质的各个化学组成。

定量分析：采用总离子流图峰面积归一化法求取

各成分相对含量。

器中。

1.5 数据统计分析

参考文献^[2-14], 使用 Origin8.5.1 进行绘图, 使用 SPSS Statistics 20 (IBM) 进行精油挥发性物质分类及计算。

2 结果与分析

2.1 不同方法的精油提取率

分别采用冷磨法和水蒸气蒸馏法提取沙田柚皮精油, 提取率分别为 0.82%和 1.68%, 冷磨法提取率显著低于水蒸气蒸馏法 ($p < 0.01$), 但是所得的冷磨油气味清香、芳香, 接近柚皮香味, 而水蒸气蒸馏油气味稍辛涩, 并伴有煮熟柚皮味。可能是由于水蒸气蒸馏时, 温度较高导致异味产生。

2.2 分子蒸馏各馏分得率

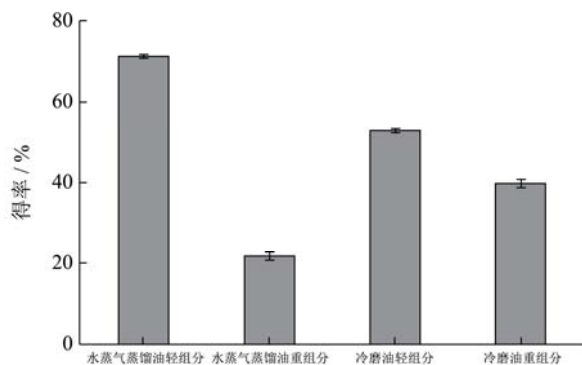


图 1 分子蒸馏各馏分得率

Fig.1 The yields of various fractions by molecular distillation

沙田柚精油分子蒸馏得率如图 1 所示, 冷磨油轻组分为 52.79 g, 其得率为 52.79%、重组分为 40.00 g, 其得率为 40.00%, 损失率为 7.21%; 水蒸气蒸馏油轻组分 71.20 g, 其得率为 71.20%、重组分为 22.00 g, 得率为 22.00%, 损失率为 6.80%。造成损失可能是由于精油在分馏过程中有少量挥发和部分精油残留在仪

表 1 柚皮精油可挥发性成分及相对含量

Table 1 Volatile components and relative content of pomelo peel essential oil

保留时间/min	保留指数	化合物名称	相对含量/%					
			冷磨油	冷磨油轻组分	冷磨油重组分	水蒸气蒸馏油	水蒸气蒸馏油轻组分	水蒸气蒸馏油重组分
8.24	804.32	α -蒎烯	0.75±0.01	0.64±0.01	0.28±0.08	0.80±0.01	0.99±0.01	0.45±0.01
9.41	814.29	β -半水芹烯	0.19±0.00	0.20±0.00	0.10±0.01	0.18±0.00	0.22±0.00	0.12±0.00
9.59	815.83	β -蒎烯	0.06±0.00	0.12±0.00	0.05±0.01	0.11±0.00	0.14±0.00	0.08±0.00
9.91	818.55	β -月桂烯	3.16±0.06	3.21±0.01	2.11±0.02	2.61±0.02	3.30±0.00	2.36±0.02
10.51	823.67	α -水芹烯	0.06±0.00	0.05±0.00	0.04±0.00	-	-	-

2.3 精油可挥发性成分鉴定结果

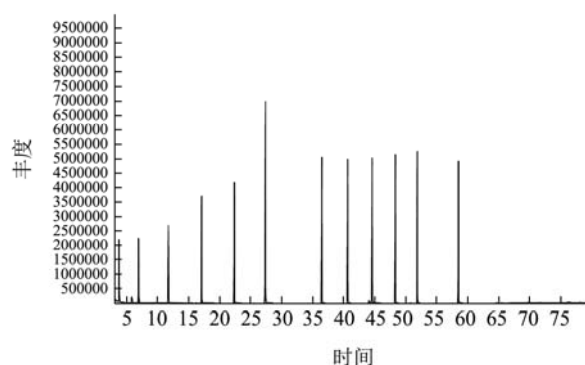


图 2 正构烷烃总分子流图

Fig.2 Total ion flow chart of n-alkanes

在冷磨油、冷磨油轻组分、冷磨油重组分、水蒸气蒸馏油、水蒸气蒸馏油轻组分、水蒸气蒸馏油重组分中分别分离出 27、9、27、24、11、24 个主要色谱峰, 采用 Nist06 谱库分别对各色谱峰进行检索比较, 选择较高匹配度的结果, 用面积归一法计算相对含量, 根据正构烷烃 (见图 2) 计算各物质保留指数。其挥发性成分及含量见表 1。查阅相关文献^[10-13], 结合数据库信息搜索, 对冷磨油和水蒸气蒸馏油及其轻重组分进行对比评价, 共鉴定出 33 种挥发性成分 (见表 1), 共有 18 种为烯烃类化合物, 7 种醇类, 2 种醛类, 3 种酯类, 3 种酮类。

沙田柚精油成分的种类与相对含量百分比见表 1, 结果显示沙田柚精油中主要化合物类型为烯烃类, 各组烯烃类化合物含量均大于 90%; 其中两组轻组分的烯烃类化合物的相对含量均大于 99%, 说明分子蒸馏的方式能有效的将精油中烯烃类化合物分离。

11.47	831.85	D-柠檬烯	92.17±0.13	94.07±0.09	84.66±1.53	88.12±0.49	94.09±0.04	88.42±0.25
转下页								
接上页								
11.89	889.17	β -罗勒烯	0.59±0.03	0.71±0.09	0.47±0.13	-	-	-
11.91	889.28	4-萜烯	-	-	-	0.32±0.02	0.47±0.06	0.41±0.02
17.50	984.64	松油烯	0.01±0.00	-	0.04±0.01	0.05±0.00	-	0.12±0.00
18.05	987.10	茨烯	0.07±0.00	-	0.40±0.01	0.27±0.01	-	-
23.77	1082.75	双戊烯	0.16±0.00	-	1.45±0.24	0.68±0.18	-	0.81±0.09
26.05	1091.07	环己烷, 1-乙烯基-1-甲基-2,4-双(1-甲基乙烯基)	0.03±0.00	-	0.10±0.04	-	-	0.35±0.29
26.92	1094.25	双环[3.2.1]辛-2-烯, 3-甲基-4-亚甲基	0.01±0.00	-	0.35±0.30	0.07±0.00	-	0.28±0.35
27.28	1095.56	石竹烯	0.32±0.00	0.08±0.00	0.52±0.44	0.12±0.01	-	0.45±0.29
28.75	1176.34	丁香烯	0.03±0.00	-	0.08±0.03	-	-	-
29.79	1179.20	香橙烯	0.12±0.00	-	0.21±0.16	0.07±0.00	-	0.25±0.03
32.84	1187.56	γ -榄香烯	0.04±0.00	-	0.11±0.04	-	-	0.13±0.01
33.74	1190.03	氧化石竹烯	-	-	-	0.15±0.12	-	0.07±0.02
烯烃类			97.76±0.33	99.08±0.19	90.97±3.05	93.55±0.86	99.21±0.11	94.17±1.36
14.86	906.53	反式-对-薄荷-2,8-二烯醇	-	-	-	0.29±0.02	0.07±0.00	0.15±0.01
15.46	910.03	顺式-对-薄荷-2,8-二烯-1-醇	-	-	-	0.65±0.01	0.13±0.01	0.25±0.01
17.92	986.52	α -松油醇	0.09±0.00	0.03±0.00	0.51±0.32	-	-	-
18.90	990.90	异蒲勒醇	-	-	-	1.08±0.22	0.15±0.02	0.63±0.10
22.59	1078.44	橙花叔醇	0.04±0.00	-	0.17±0.17	0.06±0.02	-	0.27±0.16
22.78	1079.13	D-香茅醇	0.03±0.00	-	0.19±0.16	0.05±0.02	-	0.37±0.06
24.53	1085.52	沉香醇	0.14±0.00	-	0.25±0.19	0.13±0.01	-	0.17±0.10
醇类			0.30±0.00	0.03±0.00	1.12±0.84	2.26±0.30	0.35±0.03	1.84±0.44
13.95	901.21	乙酸香芹酯	0.06±0.00	-	0.19±0.11	0.05±0.00	0.04±0.00	0.15±0.00
25.60	1089.43	乙酸香叶酯	0.26±0.01	-	0.74±0.60	0.40±0.07	-	0.32±0.30
38.48	1368.52	橙皮油素	0.65±0.09	-	5.16±0.25	-	-	-
酯类			0.97±0.10	-	6.09±0.96	0.45±0.07	0.04±0.00	0.47±0.30
19.69	994.43	香茅醛	0.01±0.00	-	0.07±0.07	-	-	-
21.00	1000.29	柠檬醛	0.01±0.00	-	0.08±0.09	0.28±0.05	0.20±0.01	0.09±0.00
醛类			0.20±0.00	-	0.15±0.16	0.28±0.05	0.20±0.01	0.09±0.00
19.75	994.70	右旋香芹酮	-	-	-	0.25±0.00	-	0.59±0.17
23.35	1081.21	(1,1'-联环戊基)-2-酮	0.03±0.00	-	0.26±0.21	-	-	-
41.79	1462.00	圆柚酮	0.67±0.19	-	1.10±0.89	1.43±0.35	-	2.27±0.03
酮类			0.70±0.19	-	1.36±1.10	1.68±0.35	-	2.86±0.20

注:“-”为不存在或未检出。

2.4 冷磨油与水蒸气蒸馏油挥发性成分对比分析

由图3可知,两种方法提取的柚皮精油挥发性成分总离子流色谱图大致相同,最高峰均为D-柠檬烯。

结合表1的数据对其进行分析,冷磨油共含27种挥发性物质,水蒸气蒸馏油共含24种挥发性物质。冷磨油中检出烯烃16种(占总挥发性成分的97.76%)、醇类4种(0.30%)、酯类3种(0.97%)、醛类2种(0.20%)、酮类2种(0.70%);水蒸气蒸馏油检出烯烃13种(93.55%)、醇类6种(2.26%)、酯类2种(0.46%)、

醛类 1 种 (0.28%)、酮类 2 种 (1.43%)。对比两种精油的成分发现,冷、热两种提取方法的共有挥发性成分为 14 种,占中挥发物质的 98%以上,D-柠檬烯是含量最多的物质,其次是 β -月桂烯(含量大于 2%),与臧燕燕等^[14]的分析结果一致。冷磨油特有成分有 8 种,分别为 α -水芹烯、 β -罗勒烯、丁香烯、 γ -榄香烯、 α -松油醇、香茅醛、(1,1'-联环戊基)-2-酮、橙皮内酯,占冷磨油总挥发性成分的 1.50%以上;水蒸气蒸馏油特有成分有 6 种,分别为 4-萜烯、反式-对-薄荷-2,8-二烯醇、顺式-对-薄荷-2,8-二烯-1-醇、异蒲勒醇、右旋香芹酮,占水蒸气蒸馏油总挥发性成分的 2.74%以上。

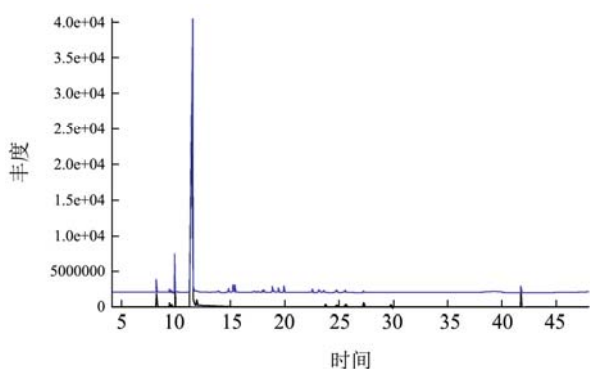


图 3 冷磨油与水蒸气蒸馏油挥发性成分的总离子流图

Fig.3 Total ion flow chart of volatile components in cold grinding oil and steam distilled oil

2.5 冷磨原油与轻重组分对比分析

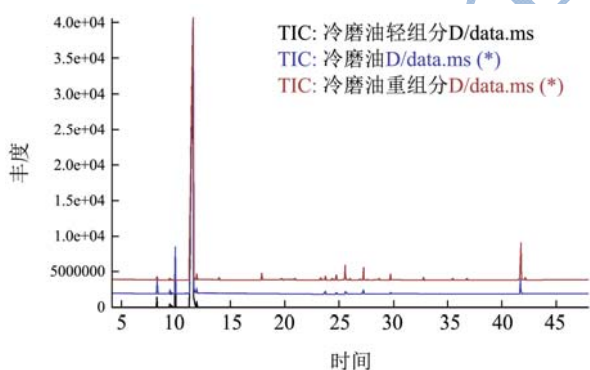


图 4 冷磨油与轻重组分挥发性成分的总离子流图

Fig.4 Total ion current diagram of volatile components in cold grinding oil as well as light and heavy components

结合表 1 的数据对冷磨原油与其轻重组分进行对比分析,冷磨油轻组分中挥发性成分共 9 种,其中 8 种为烯烃类 (99.08%),1 种为醇类 (0.03%)。冷磨油重组分中含挥发性成分 27 种,烯烃 16 种(占总挥发性成分的 90.97%)、醇类 4 种 (1.12%)、酯类 3 种 (6.09%)、醛类 2 种 (0.15%)、酮类 2 种 (1.43%)。冷磨原油、轻组分、重组分共有的成分为蒎烯、 β -半

水芹烯、 β -月桂烯、 α -水芹烯、D-柠檬烯、 β -罗勒烯、石竹烯、 α -松油烯,这 9 种挥发性成分也为轻组分的全部成分。通过分子蒸馏,将原油中含量较高的轻组分拆分出来,使原油中含量较少的重组分物质浓缩。

2.6 水蒸气蒸馏油与轻重组分对比分析

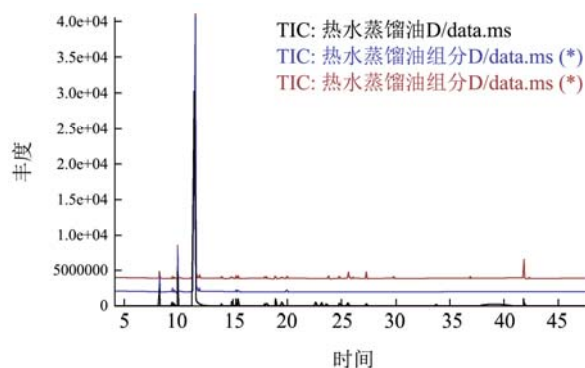


图 5 水蒸气蒸馏油与轻重组分挥发性成分的总离子流图

Fig.5 Total ion flow chart of volatile components in steam distilled oil as well as light and heavy components

结合表 1 的数据对水蒸气蒸馏油与其轻重组分进行分析,水蒸气蒸馏油轻组分中可挥发性成分共 11 种,其中 6 种为烯烃类(99.21%)、3 种醇类(0.35%)、1 种酯类(0.04%)、1 种醛类(0.20%)。重组分中可挥发性成分共 24 种,其中烯烃类 13 种(94.17%)、5 种醇类 (1.84%)、2 种酯类(0.47%)、1 种醛类(0.09%)、2 种酮类(2.86%)。水蒸气蒸馏油原油、轻组分、重组分共有成分为蒎烯、 β -半水芹烯、 β -月桂烯、 α -水芹烯、D-柠檬烯、 β -罗勒烯、石竹烯、 α -松油烯。

从冷、热两种精油及 4 部分馏物的总离子流图可以看出,各部分成分的数量和含量存在一定的差异,轻组分的数量明显小于原油及重组分,轻组分总体由烯烃类化合物组成,而重组分总体组成成分与原油相似,说明通过分子蒸馏手段可以将含量较多的烯烃类物质有效分离出来。

3 讨论

柠檬烯、 β -月桂烯是柚子香气成分的主要来源^[15],为柚子果皮提供爽快香气。冷磨油中柠檬烯、 β -月桂烯的相对含量均高于水蒸气蒸馏油。冷磨油中未检测出香芹酮,而水蒸气蒸馏油中则含有 0.25%的右旋香芹酮,可能是由于柠檬烯在加热条件下,易氧化成具有异味的香芹酮^[16];醛类物质是柑橘类水果的重要香气成分^[17],香茅醛与柠檬醛共同形成清甜的柠檬果香味^[18],由于醛类物质阈值较低,所以即使含量很低,也可以表现出强烈的气味^[19],冷榨油中含有香茅醛、柠檬醛两种醛类,而水蒸气蒸馏油只含有柠檬醛一种,

但水蒸气蒸馏油中醛类物质含量为 0.28%，冷榨油仅含有 0.01%。

沉香醇具有花香味^[20]，沉香醇在冷磨油中含量为 0.14%，水蒸气蒸馏油中含量为 0.13%。酮类化合物在精油中具有辛辣、凉的气味，有研究表明圆柚酮也是柚子精油中重要的特征香味成分^[21]，酮类物质在水蒸气蒸馏油中的含量为 1.43%，是冷磨油的两倍多。乙酸香叶酯有薄荷的味道，水蒸气蒸馏油比冷榨油中含量高出 0.14%。 α -松油醇、 α -水芹烯、 β -罗勒烯是冷磨油中特有的挥发性成分，在常压下蒸馏易分解， α -松油醇带有松油味^[22]； α -水芹烯具有新鲜的柑橘-胡椒香气^[23]。冷磨油与水蒸气蒸馏油组成成分及相对含量比例存在差异的主要原因为提取温度不同，水蒸气蒸馏油的特有成分可能是精油成分经过加热而转化的产物，也有可能为某些成分化学键裂解所得^[24]。

经分子蒸馏分离纯化后，原油中的大部分分子量小、挥发性强的烯烃类物质被分离为轻组分，而一些含量极低的、分子量较大的含氧化合物重组分中得以浓缩，其相对含量增加，更有利于检测分析。因此原油的部分挥发性物质由于其含量较低而被忽略，难以检测，但在重组分中可检测到。冷磨油中松油烯的相对含量由原油中的 0.01% 增加到 0.04%；坎烯由 0.07% 增加到 0.40%；双环[3.2.1]辛-2-烯，3-甲基-4-亚甲基由 0.01% 增加到 0.35%；D-香茅醇由 0.03% 增加到 0.19%；香茅醛由 0.01% 增加到 0.07%；柠檬醛由 0.01% 增加到 0.08%；橙皮内酯由 0.65% 增加到 5.16%，水蒸气蒸馏油中香橙烯由 0.07% 增加到 0.25%；乙酸香芹酯由 0.05% 增加到 0.15%。这些成分的浓度增加，有利于进一步的定性定量分析，更全面的分析了解柚子精油的挥发性成分。

4 结论

4.1 通过 GC-MS 结果发现，冷磨法与水蒸气蒸馏法提取的沙田柚皮精油挥发性成分有一定区别。冷磨油的柠檬烯和 β -月桂烯比水蒸气蒸馏油中相对含量更高，所以会呈现出更加明显的柚子果皮清香、爽快的气味；由于含有香茅醛，会多一些柠檬的香气；同时冷磨油的特有成分 α -水芹烯、 β -罗勒烯又为其增添了柑橘、花草的香气，水蒸气蒸馏油则缺少这些香气。水蒸气蒸馏油含有气味不愉快的香芹酮成分，和薄荷味道的乙酸香叶酯。冷磨油可以保留沙田柚皮中更多的柚子特有的香气成分，但提取过程相对于水蒸气蒸馏法更复杂，且得率比较低。水蒸气蒸馏法作为传统的提取精油的方法，会在加热过程中失去一部分香气成分，甚至产生刺鼻异味。因此，冷磨法更有利于

柚子精油的产业化提取应用。

4.2 本研究采用自动控制低温蒸发的分子蒸馏技术分离沙田柚精油，可快速有效的将沙田柚精油分为轻、重两个组分，轻组分呈澄清透明且 99% 以上都为烯烃类；重组分呈浅黄色，组成成分与原油基本一致，其醇类、酯类和酮类等含氧化合物含量均有了显著增加。说明利用分子蒸馏方法能有效对沙田柚精油进行分离，将原油中含量较高的烯烃类化合物分离，使含氧化合物得以浓缩，分离出的不同成分按功效用途可应用于不同风味食品、保健食品、化妆品和医药等产品中，扩展了柚子精油精深加工的途径。

参考文献

- [1] 刘国聪,曾楚杰,刘力恒,等.沙田柚皮水溶性多糖的提取和测定[J].食品科学,2007,28(11):223-226
LIU Guo-cong, ZENG Chu-jie, LIU Li-heng, et al. Extraction and determination of water-soluble polysaccharides from peels of grapefruit planted in sand-soil [J]. Food Science, 2007, 28(11): 223-226
- [2] 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,2013,29(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
- [3] 刘晓丽,钟少枢,于泓鹏,等.微波法和水蒸气蒸馏法提取丁香精油的研究[J].食品与机械,2012,28(4):110-112
LIU Xiao-li, ZHONG Shao-shu, YU Hong-peng, et al. Microwave assisted extraction and steam distillation extraction of essential oil from clove buds [J]. Food & Machinery, 2012, 28(4): 110-112
- [4] 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,2009,8:349-351
SHEN Qiang, SI Hui-qing. Research progress of extraction methods of essential oil from abroad [J]. Science and Technology of Food Industry, 2009, 8: 349-351
- [5] 赵华,张金生,李丽华.植物精油提取技术的研究进展[J].辽宁石油化工大学学报,2006,26(4):137-140
ZHAO Hua, ZHANG Jin-sheng, LI Li-hua. Development on extraction technique of essential oil from plants [J]. Journal of Liaoning University of Petrochemical & Chemical Technology, 2006, 26(4): 137-140
- [6] 宋平,宋元德.不同方法提取沙田柚柚皮精油成分的研究[J].保鲜与加工,2014,1:41-46
SONG Ping, SONG Yuan-de. Study on the components of

- essential oil of Shatian Pomelo peel extracted by different methods [J]. *Storage and Process*, 2014, 1: 41-46
- [7] 连锦花,孙果宋,雷福厚.分子蒸馏技术及其在应用[J].*化工技术与开发*,2010,39(7):32-38
LIAN Jin-hua, SUN Guo-song, LEI Fu-hou. Molecular distillation techniques and applications [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2010, 39(7): 32-38
- [8] 冯武文,杨村,于宏奇.一种新型分离技术-分子蒸馏技术[J].*化工生产与技术*,2000,7(4):6-9
FENG Wu-wen, YANG Cun, YU Hong-qi. A new type of separation technique-molecular distillation [J]. *Chemical Production and Technology*, 2000, 7(4): 6-9
- [9] 杨颖,施迎春,陈剑兵,等.分子蒸馏精制对葡萄柚精油理化性质及赋香性能的影响[J].*中国食品学报*,2013, 13(3):208-213
YANG Ying, SHI Ying-chun, CHEN Jian-bing, et al. Effects of molecular distillation refining on physical and chemical characteristics and aroma-giving capability of grapefruit essential oil [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2013, 13(3): 208-213
- [10] Vaio C D, Graziani 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
- [11] 洪鹏,陈峰,杨远帆,等.三种柚子精油的香味特征及挥发性成分[J].*现代食品科技*,2014,10:274-281
HONG Peng, CHEN Feng, YANG Yuan-fan. Sensory characteristics and volatile components of three pummelo (*Citrus maxima*) essential oils [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 10: 274-281
- [12] 张兆沛,高志英,盛艳平,等.沙田柚果皮精油的气相色谱-质谱分析[J].*粮油加工*,2010,8:35-36
ZHANG Zhao-pei, GAO Zhi-ying, SHENG Yan-ping, et al. Analysis of the gas chromatography-mass spectrometry of the essential oil of Shatan peel [J]. *Cereals and Oils Processing*, 2010, 8: 35-36
- [13] 郭润霞,谭兴和,蔡文,等.柑橘皮精油成分分析[J].*粮油食品科技*,2011,19(6):25-30
GUO Run-xia, TAN Xing-he, CAI Wen, et al. Analysis of component in essential oil from orange peel [J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2011, 19(6): 25-30
- [14] 臧燕燕,张明霞,刘国杰,等.不同品种中国柚果皮中挥发性物质的组成及质量分数比较[J].*中国农业大学学报*,2011, 16(6):52-57
ZANG Yan-yan, ZHANG Ming-xia, LIU Guo-jie, et al. Comparison of volatile compounds in flavedos of Chinese pummelos [J]. *Journal of China Agricultural University*, 2011, 16(6): 52-57
- [15] MW Cheong, SQ Liu, J Yeo, et al. Identification of Aroma-active compounds in malaysian pomelo (*Citrus grandis* (L.) osbeck) peel by gas chromatography-olfactometry [J]. *Journal of Essential Oil Research*, 2011, 23(6): 34-42
- [16] 王丹清.柑橘精油的超临界萃取分离及超临界色谱纯化[D].厦门:厦门大学,2009
WANG Dan-qing. Fractionation and purification of citrus oil with supercritical fluid extraction and chromatography [D]. Xiamen: Xiamen University, 2009
- [17] 杨荣华.柚果皮油特征香气成分的分析[J].*浙江农业科学*, 2003,1(3):109-111
YANG Rong-hua. Analysis of aroma components of the oil characteristic of pomelo peel oil [J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2003, 1(3): 109-111
- [18] 余珍,丁靖坤.几种芸香科柑桔类精油的化学成分与香气的研究[J].*植物分类与资源学报*,1996,18(4):465-470
YU Zhen, DING Jing-kai. The research on the chemical constituents and the odour of several citrus oils [J]. *Plant Diversity and Resources*, 1996, 18(4): 465-470
- [19] 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 & Agriculture*, 2010, 14(10): 761-765
- [20] Liu C, Cheng Y, Zhang H, et al. Volatile constituents of wild citrus mangshanyegan (*Citrus nobilis* Lauriro) peel oil [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2012, 60(10): 2617-2628
- [21] 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
- [22] 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
- [23] 陆凌霄,李明,赵梨,等.水芹烯的来源·合成及应用[J].*安徽农业科学*,2010,38(26):14361-14363
LU Ling-xiao, LI Ming, ZHAO Li, et al. Source, synthesis and application of phellandrene [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(26): 14361-14363
- [24] Danielski L, Brunner G, Schwänke C, et al. Deterpenation of mandarin (*Citrus reticulata*) peel oils by means of countercurrent multistage extraction and adsorption/

现代食品科技