

文章编号: 1001-7453(1999)03-0080-04

白柠檬果皮油的挥发性成分

杨荣华¹, 陶谦², 林家莲¹

(1. 杭州商学院食品科学与工程系, 浙江杭州 310035; 2. 无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036)

摘要: 以溶剂萃取法从白柠檬果皮提取精油, 并用硅胶柱将精油分成碳氢化合物和含氧化合物两大部分. 利用气相色谱和质谱联用系统测定了白柠檬果皮油的香气成分, 并依据各成分的保留指数, 鉴定出 75 种挥发性成分. 其中有 23 种碳氢化合物、12 种醇类物质、17 种醛类物质、11 种酯类物质、2 种酚类物质、2 种醚类物质和 2 种酮类物质.

关键词: 白柠檬; 挥发性成分; 气相色谱-质谱分析

中图分类号: O652.62 文献标识码: A

柑桔有甜橙、桔子、柠檬、白柠檬、文旦等种类. 其中白柠檬(又称酸橙)属于酸柑桔, 是世界上消费量最大的酸用和调理用柑桔之一. 由于果皮油具有独特的和爽快的香气, 故被广泛用于食品工业. 评价这类食品的品质, 其香气是重要的因素之一. 目前, 国内对于食品香气成分以及主体香气成分(或称特征香气成分)的系统研究尚不多, 弄清食品香气成分的分析值与感官评价的相互关系, 是食品研究工作者面临的一大课题. 作者利用气相色谱(GC)及色谱-质谱联用系统(GC-MS)分析了白柠檬果皮油的香气成分, 并探讨了白柠檬的特征香气成分. 本文重点介绍了白柠檬果皮油香气成分的分离、鉴定和定量分析结果.

1 实验器材和方法

1.1 实验材料

白柠檬(*Citrus aurantifolia*) 由日本爱媛县果树试验场提供.

1.2 实验仪器及分析条件

GC HP5890 及岛津数据处理装置 C-R4A; 色谱柱 FS-WCOT; 毛细管柱 Silicon OV 101 (50 m × 0.25 mm); 柱温 80℃ → 200℃ (2℃/min); 载气 N₂ 0.80 mL/min; 检出器 FID.

GC-MS 日本电子 JMS-DX300 及数据解析 JMA-DA5000; GC 的条件: 载气 He 0.64 mL/min; 其它同上; 离子化 EI, 70 eV.

1.3 精油的提取与区分

采用溶剂萃取法^[1]提取精油. 即在切碎的 400 g 新鲜白柠檬果皮中添加戊烷与二氯甲

收稿日期: 1999-03-09; 修订日期: 1999-03-21

作者简介: 杨荣华(1957年1月生), 女(回族), 江苏扬州人, 日本博士, 副教授.

烷的混合溶液(质量分数 1: 1),萃取 2 h后过滤. 除去果皮后,用无水硫酸钠脱水,经减压浓缩得浓缩液. 将此浓缩液在冷暗处放置 1 d,析出沉淀物后,用硅胶柱及戊烷和乙醚的混合溶液(体积分数 7: 3)除去浓缩液中的极性物质,馏去溶液后得精油. 再用硅胶柱将此精油区分成戊烷溶出部分(碳氢化合物成分)和乙醚溶出部分(含氧化合物成分),并对这两部分分别进行 GC和 GC-MS分析.

1.4 鉴定和定量分析

根据与标准物和文献 [2, 3] 的质谱图及保留指数的比较进行鉴定. 保留指数是由 Van Den Dool等^[4]的升温条件下的计算公式求得,定量结果是依据 GC的峰面积来计算.

2 结果与讨论

采用溶剂萃取法提取的白柠檬果皮油的收油率为果皮重的 0.31%,果皮油具有原果皮的特有香气. 用硅胶柱将果皮油分成碳氢化合物和含氧化合物两大部分,前者以柠檬烯的气味为主,而后者具有强烈的白柠檬的果皮油香气.

白柠檬果皮油中碳氢化合物成分占全精油的 87.22%,该部分的鉴定和定量结果见表 1. 共鉴定出 23种成分,其主要成分为柠檬烯,占碳氢化合物的 55.33%. 与甜橙中柠檬烯所占的比例(83%~97%)^[5-7]相比,白柠檬中柠檬烯显示较低的值. 从表 1还可以看到,白柠檬中鉴定出 10种倍半萜烯化合物;而在甜橙中,倍半萜烯化合物的数量极少,含量也甚微. 白柠檬果皮油的含氧化合物部分的鉴定和定量分析结果见表 2. 共鉴定出 52种成分,其中 1种醇类物质、1种醛类物质、1种酯类物质、2种酚类物质、1种醚类物质和 8种酮类物质. 在含氧化合物中,含量较多的成分主要是香叶醛(25.01%)、橙花醛(15.89%)、乙酸橙花酯(15.01%)、乙酸香叶酯(7.11%)和 α -萜品醇(6.19%),这 5种成分约占整个含氧化合物部分的 70%. 在甜橙果皮油的含氧化合物中,萜烯类的醇尤其是沉香醇的含量最多^[5-7],是甜橙非常重要的香气成分;但白柠檬中沉香醇的含量相对较少,而萜烯类的醛和酯的含量很高.

表 1 白柠檬果皮油中碳氢化合物成分

序号	化合物	中文名称	含量 %	保留指数	序号	化合物	中文名称	含量 %	保留指数
单萜烯					倍半萜烯				
1	α -thujene	α -崖柏烯	0.55	929	14	δ -elemene	δ -榄香烯	0.05	1339
2	α -pinene	α -蒎烯	1.98	939	15	β -elemene	β -榄香烯	0.04	1385
3	Camphene	莜烯	0.04	953	16	α -cedrene	α -雪松烯	tr	1423
4	Sabinene	桉烯	1.82	973	17	β - Caryophyllene	β -石竹烯	0.49	1425
5	β -pinene	β -蒎烯	11.89	980	18	α -bergamontene	α -佛手柑烯	1.20	1438
6	Myrcene	月桂烯	1.60	983	19	β -farnesene	β -法呢烯	0.11	1449
7	α -phellandrene	α -水芹烯	0.05	1002	20	α -Caryophyllene	α -石竹烯	0.04	1455
8	α -terpinene	α -萜品烯	0.34	1015	21	γ -muurolene	γ -薄荷来烯	0.06	1479
9	p-cymene	对伞花烯	0.06	1017	22	α -farnesene	α -法呢烯	0.15	1495
10	Limonene	柠檬烯	55.33	1030	23	β -bisabolene	β -红没药烯	1.85	1503
11	Ocimene	罗勒烯	0.07	1039					
12	γ -terpinene	γ -萜品烯	20.61	1054					
13	Terpinolene	萜品油烯	0.76	1084					

注: tr < 0.01; 含量指在碳氢化合物部分中的质量分数.

表 2 白柠檬果皮油中含氧化合物成分

序号	化合物	中文名称	含量 %	保留指数
1	Hexanal	己醛	tr	776
2	(Z)-3-hexenol	(Z)-3-己烯醇	0.19	834
3	6-methyl-5-hepten-2-one	6-甲基-5-庚烯-2-酮	tr	962
4	Octanal	辛醛	0.04	980
5	Hexyl acetate	乙酸己酯	tr	991
6	l, 8-cineol	桉树脑	1.24	1027
7	2,6-dimethyl-5-heptenal	2,6-二甲基-5-庚烯醛	tr	1036
8	Octanol	辛醇	0.04	1052
9	Fenchone	葑酮	tr	1072
10	Trans-linalool oxide	反式氧化沉香醇	tr	1076
11	Nonanal	壬醛	2.93	1085
12	Linalool	沉香醇	2.11	1088
13	Camphor	樟脑	0.10	1125
14	Citronellal	香茅醛	0.75	1132
15	Borneol	龙脑	0.16	1153
16	Terpinen-4-ol	萜品-4-醇	0.59	1167
17	α -terpineol	α -萜品醇	6.19	1178
18	Decanal	癸醛	0.15	1184
19	Octyl acetate	乙酸辛酯	0.02	1190
20	Citronellol	香茅醇	0.59	1209
21	Nerol	橙花醇	2.75	1212
22	Neral	橙花醛	15.89	1218
23	Piperitone	薄荷酮	0.04	1235
24	Geraniol	香叶醇	3.64	1236
25	Geranial	香叶醛	25.01	1246
26	Perillaldehyde	紫苏醛	0.40	1253
27	Decanol	癸醇	0.09	1262
28	Thymol	百里酚	0.01	1268
29	Bomyl acetate	乙酸龙脑酯	0.07	1274
30	Perillyl alcohol	紫苏子醇	0.05	1275
31	Carvacrol	香芹酚	0.02	1277
32	Geranyl formate	甲酸香叶酯	tr	1277
33	Undecanal	十一醛	0.10	1287
34	(E, E)-2,4-decadienal	(E, E)-2,4-癸二烯醛	0.01	1289
35	Methyl geranate	香叶酸甲酯	0.02	1299
36	Terpinyl acetate	乙酸萜品酯	0.07	1333
37	Citronellyl acetate	乙酸香茅酯	0.15	1333
38	Neryl acetate	乙酸橙花酯	15.02	1341
39	Geranyl acetate	乙酸香叶酯	7.11	1359
40	Dodecanal	十二醛	0.36	1387
41	Decyl acetate	乙酸癸酯	0.04	1393
42	Tridecanal	十三醛	0.06	1488
43	Undecyl acetate	乙酸十一酯	tr	1493
44	Nerolidol	橙花叔醇	0.07	1548
45	Tetradecanal	十四醛	0.22	1592
46	7-methoxy-2H-1-benzopyran-2-one	7-甲氧基苯并吡喃-2-酮	0.85	1671
47	Penadecanal	十五醛	0.11	1690
48	Nootkatone	诺卡酮	0.28	1780

续表 2 白柠檬果皮油中含氧化合物成分

序号	化合物	中文名称	含量 %	保留指数
49	Hexadecanal	十六醛	1.06	1794
50	Heptadecanal	十七醛	0.16	1894
51	5,7-dimethoxy-2H-benzopyran-2-one	5,7-二甲氧基苯并吡喃-2-酮	1.16	1916
52	9-methoxy-7H-furo[3,2-g][1]benzopyran-7-one	9-甲氧基-[2,3-苯并呋喃-7-酮	0.45	1990

注: $t_r < 0.01$; 含量指在含氧化合物部分中的质量分数.

参考文献:

- [1] 盐田晴康. 岛ミカンの香りに魅せられて [J]. 香料, 1989, 163(9): 93~ 101
- [2] Mass Spectrometry Data Center. Eight peak index of mass spectra [M]. Nottingham: MSDC, 1974.
- [3] JENNINGS W, SHIBAMOTO T. Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography [M]. New York: Academic Press, 1974.
- [4] 李浩春, 卢佩章. 气相色谱法 [M]. 北京: 科学出版社, 1993, 126~ 128
- [5] SHAW P E. Review of quantitative analyses of citrus essential oils [J]. J Agric Food Chem, 1979, 27(2): 246~ 257
- [6] 内田惠子, 小林彰夫, 山西贞. 福原オレンジ果皮油の含酸素成分組成 [J]. 日本农艺化学会志, 1984, 58(7): 691~ 694
- [7] 衫泽博, 山本雅子, 田村启敏等. 四国产ネーブルオレンジ4品種の果皮精油成分の比较检讨 [J]. 日本食品工业学会志, 1989, 36(6): 455~ 462

Volatile Compounds in Peel Oil of Lime

YANG Rong-hua¹, TAO Qian², LIN Jia-lian¹

(1. Department of Food Science and Engineering, Hangzhou Institute of Commerce, Hangzhou 310035;
2. School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract Based on laboratorial experiments, the essential oil of lime was extracted from the peel by solution extraction, and separated into fractions of hydrocarbon and oxygenated compound through a silicagel column. Both fractions were analyzed by combined capillary gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). 75 volatile components including 23 hydrocarbons, 12 alcohols, 17 aldehydes, 11 esters, 2 phenols, 2 ethers, and 8 ketones, were identified by GC-MS and Retention Indices.

Key words lime; essential oil; GC-MS analysis