

琯溪蜜柚皮精油的提取工艺 及化学成分研究

于文峰,王海鸥*

(江南大学食品学院,江苏无锡 214122)

摘要: 研究了水蒸汽蒸馏法(HD)提取琯溪蜜柚皮精油的提取工艺,考虑了各种因素对精油提取率的影响。结果表明,最佳提取工艺条件为:提取时间 30min,柚皮破碎等级为 D,料液比为 1:34。精油经气相色谱和质谱联机分析,鉴定出 67 种主要挥发性物质,占精油总量的 99.695%,包括烃类 96.26%,含氧化合物 3.435%。其中,诺卡酮、金合欢醇、斯巴醇、双环大根叶烯、喇叭茶醇、二氢月桂烯和环氧罗勒烯是琯溪蜜柚的特征香气成分。

关键词: 琯溪蜜柚,精油,水蒸汽蒸馏,气相色谱-质谱法

Study on the extraction technology and chemical constituents of essential oil from the peel of Guanxi pomelo

YU Wen-feng, WANG Hai-ou*

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The extraction of essential oil from the peel of Guanxi pomelo by hydro-distillation(HD) was studied. The effects of the factors on the oil yield were determined. The results showed that the optimum extracting time was 30min, the grade of broken of the peel was D, and the ratio of material to liquid was 1:34. The oil compounds were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS). 67 major components were identified covering 99.695% of the total components, including hydrocarbons(96.26%), oxy-compound(3.435%). The characteristic aroma components of Guanxi pomelo were nootkatone, farnesol, spathulenol, bicyclogermacrene, ledol, dihydromyrcene and epoxy-ocimene.

Key words: Guanxi pomelo; essential oil; HD; GC-MS

中图分类号: TS225.1⁺9

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2011)04-0280-04

琯溪蜜柚(Guanxi pomelo)是芸香科(Rutaceae)柑橘属(citrus)水果,主产于福建省平和县,2008年产量约700000t^[1]。琯溪蜜柚的香气宜人,其精油主要存在于表皮中。通常,精油的提取方法有水蒸汽法、溶剂浸提法、超临界萃取法等。溶剂浸提法的提取率较高,但存在溶剂残留和溶剂回收的问题;超临界萃取法得到的产品品质较好,但成本较高,因此综合考虑,采用水蒸汽蒸馏法较为安全和经济。本文研究了不同提取条件对琯溪蜜柚精油提取率的影响,并用气质联用(GC/MS)分析其成分。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

琯溪蜜柚 福建省平和县;人造沸石 化学纯;无水硫酸钠 分析纯。

Clevenger 蒸馏仪 上海玻璃仪器公司;SQ2119 多功能食品加工机 上海帅佳电子科技有限公司;

气相色谱-串联质谱联用仪 美国瓦里安公司。

1.2 实验方法

1.2.1 水蒸汽法提取柚皮精油 将柚皮切除内皮,表皮切碎并混匀,取切碎后的柚皮 100g 破碎打浆,然后蒸馏提取精油。研究提取时间、柚皮破碎度及料液比对精油提取率的影响。

1.2.1.1 提取时间对精油提取率的影响 破碎等级为 D,料液比为 1:39(干基比),研究提取时间为 5、10、20、30、40、50、60、70min 时对精油提取率的影响。

1.2.1.2 柚皮破碎等级对精油提取率的影响 提取时间为 50min,料液比为 1:39(干基比),研究破碎等级为 A、B、C、D、E 时对精油提取率的影响,各破碎等级见表 1。

表 1 破碎等级及其粒径分布

破碎等级	粒径分布
A	切碎成 2.5mm × 2.5mm 左右大小
B	粒径集中在 1~5mm 间,且很不均一
C	粒径大多在 3mm 下,但不是十分均一
D	糊状,粒径较均一,集中在 1.5mm
E	糊状,粒径均一,破碎时间为 D 的 2 倍

收稿日期:2010-03-29 * 通讯联系人

作者简介:于文峰(1986-),男,硕士研究生,研究方向:食品科学。

1.2.1.3 料液比对精油提取率的影响 提取时间为50min,破碎等级为D,研究料液比(干基计)为1:29、1:34、1:39、1:44、1:49时对精油提取率的影响。

1.2.2 精油成分分析 用气相色谱-质谱法对提取时间为50min,破碎等级为D,料液比为1:34提取得到的精油进行成分分析。

1.2.2.1 GC条件 色谱柱:DB-WAX(30m×0.25mm×0.25μm);进样口温度:250℃;载气:氮气;载气流速:1.0mL/min;不分流;程序升温:柱初温40℃保持3min,以5.0℃/min的速率升温至90℃,然后以10℃/min的速率升温至230℃并保持10min。

1.2.2.2 MS条件 电离方式EI,发射电流50μA,电离能70eV,接口温度250℃,离子源温度200℃,检测器电压1kV。

2 结果与讨论

2.1 水蒸汽法提取柚皮精油实验结果

2.1.1 提取时间对精油提取率的影响 从图1可以看出,精油提取率随着时间的增加而增加,在前5~10min增加迅速,从30min增加变缓,到50min时趋于稳定。比较30min与50min的精油提取率,发现虽然提取率相对增加了2.4%,但耗用的时间增加了2/3,同时能耗也相应增加。因此,提取时间选择30min。

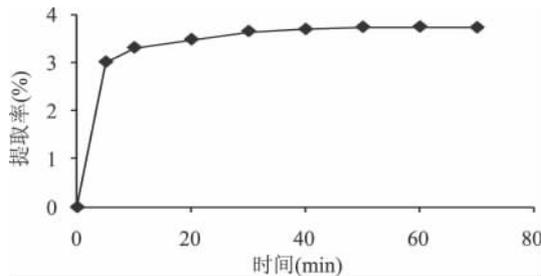


图1 时间对精油提取率的影响

2.1.2 柚皮破碎等级对精油提取率的影响 从图2中可以看出,精油增长曲线的趋势与图1一致。柚皮经破碎处理后能够显著增加精油提取率和提取速

率,并且随着破碎等级的增加,精油提取率也呈上升趋势。但当破碎等级为E时增加的效果却不明显,因此,破碎等级选为D。

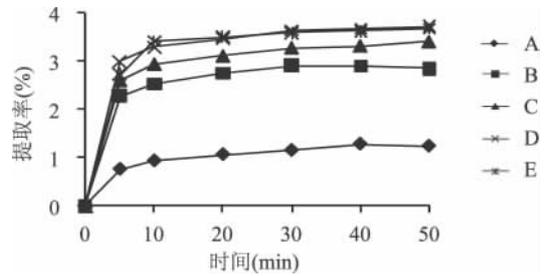


图2 破碎等级对精油提取率的影响

2.1.3 料液比对精油提取率的影响 从图3中可以看出,料液比为1:34时精油提取率最大。随着料液比的下降,精油提取率呈下降趋势,这可能是由于体系变稀,精油蒸汽分压降低,精油不易被蒸馏出来;另外,精油中的亲水性物质可能因为水的增加而更多地被吸附在水中,从而使精油提取率下降。料液比为1:29时,精油提取率有所降低,这可能是因为水过少导致物料粘度过大,精油扩散效果差,从而影响提取率。因此,其料液比选为1:34。

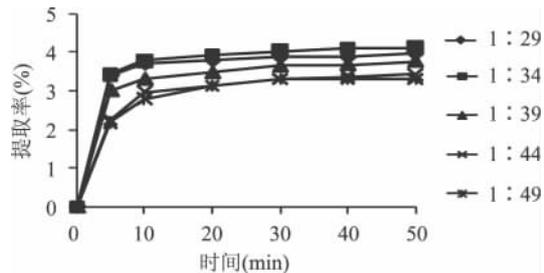


图3 不同料液比对精油提取率的影响

2.2 精油成分分析

对柚皮精油进行GC-MS分析,经过对各色谱峰的检索,鉴定出67种主要成分,各主要成分见表2。

从表2中可以看出,琯溪蜜柚皮中精油的成分

表2 琯溪蜜柚皮精油中挥发性成分

序号	出峰时间 (min)	含量 (%)	名称
1	1.631	0.059	3-甲基己烷
2	1.668	0.021	3-乙基戊烷
3	1.686	0.029	正庚烷
4	1.752	0.011	1,2-二乙基环丁烷
5	2.159	0.136	丙酮
6	3.494	0.132	乙醇
7	4.981	0.542	α-蒎烯
8	7.403	0.423	香桉烯
9	7.965	3.088	β-蒎烯
10	9.043	26.59	β-月桂烯
11	9.755	17.365	冰片烯
12	9.855	10.358	4-乙基-1,4-二甲基环己烯
13	9.9	3.441	1-甲基-5-异丙烯基环己烯
14	10.088	32.845	苧烯
15	10.128	0.753	β-水芹烯
16	11.125	0.254	罗勒烯
17	11.545	0.083	伞花烃

续表

序号	出峰时间 (min)	含量(%)	名称
18	11.714	0.081	乙酸己酯
19	12.621	0.032	(E)-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯
20	13.882	0.03	己醇
21	14.779	0.088	2-乙基-6-甲基-1,5-庚二烯
22	14.988	0.15	5-环丙基戊醇
23	15.128	0.058	3-(4-甲基-3-戊烯基)-呋喃
24	15.161	0.073	二氢月桂烯
25	15.657	0.728	氧化芳樟醇
26	15.881	0.088	柠檬烯环氧化物
27	16.372	0.016	环氧罗勒烯
28	16.619	0.019	3-甲基-3-(4-甲基-3-戊烯基)-2-环氧乙烷-甲醛
29	17.355	0.186	芳樟醇
30	17.634	0.01	顺式 β -松油醇
31	17.996	0.015	2,4-二异丙烯-1-甲基-1-乙烯基-环己烷
32	18.124	0.023	反式石竹烯
33	18.187	0.018	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯醇
34	18.275	0.027	己酸己酯
35	18.432	0.034	2-甲基-6-亚甲基-3,7-辛二烯-2-醇
36	18.538	0.12	反式-对-孟-2,8-二烯醇
37	19.1	0.126	对-孟-E-2,8(9)-二亚乙基三胺-1-醇
38	19.21	0.109	橙花醛
39	19.3	0.016	1,8-二烯-4-醇
40	19.363	0.031	α -蛇麻烯
41	19.407	0.019	2,3,4,5,6,7-六氢-1H-茛-1-酮
42	19.439	0.039	α -松油醇
43	19.524	0.148	反式-1-乙烯基-2-甲基-环己烷
44	19.622	0.09	吉马烯-D
45	19.736	0.031	β -红没药烯
46	19.842	0.116	香叶醛
47	19.916	0.211	2-甲基-5-异丙烯-2-环己烯-1-酮
48	20.102	0.041	橙花醇乙酸酯
49	20.134	0.03	3,6,6-三甲基-环己-2-烯醇
50	20.196	0.011	3-癸烯-1-醛
51	20.231	0.009	β -香茅醇
52	20.296	0.015	双环大根叶烯
53	20.52	0.011	(S)-4-异丙烯-1-环己烯-1-甲醛
54	20.641	0.088	橙花醇
55	20.766	0.011	辛酸己酯
56	21.057	0.113	顺式-2-甲基-5-异丙烯-2-环己烯-1-醇
57	21.162	0.052	反式香叶醇
58	21.394	0.07	顺式香芹醇
59	22.793	0.018	1-甲基-4-(2-甲基环氧乙烷基)-7-氧杂二环 [4.1.0]庚烷
60	22.89	0.011	4-异丙烯-1-环己烯-1-甲醇
61	24.708	0.013	斯巴醇
62	24.787	0.01	(E,E)-3,7,11,15-四甲基-1,6,10,14-十六碳四烯-3-醇
63	25.169	0.036	喇叭茶醇
64	26.11	0.026	金合欢醇
65	27.799	0.056	诺卡酮
66	29.733	0.2	9,12-十八烯酸甲酯
67	29.78	0.012	11,14-二十碳二烯酸甲酯

较复杂,包括烷烃类、烯类、醇类、酸类、酮类、醛类和酯类,占精油总量的 99.695%。其中,烃类物质含量较大,占精油总量的 96.26%,如 4-乙烯基-1,4-二甲基环己烯、冰片烯、 β -月桂烯和苧烯,其含量分别为 10.358%、17.365%、26.59% 和 32.845%; 含氧化合

物占精油总量的 3.435%,如芳樟醇、橙花醛、香叶醛和诺卡酮,其含量分别为 0.186%、0.109%、0.116% 和 0.056%。精油含氧化合物虽然含量较少,但却是柚皮精油香气的主要贡献者^[2]。

(下转第 286 页)

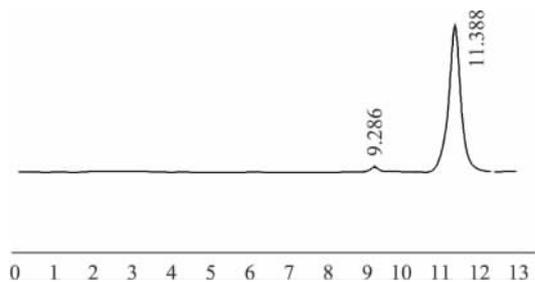


图7 芦荟苷标准品的 HPLC 图谱

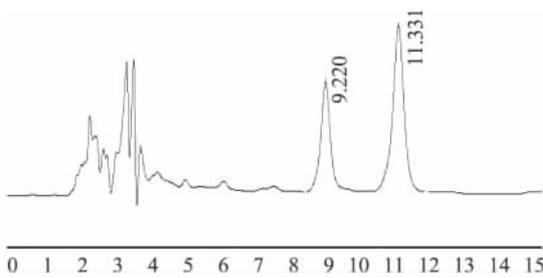


图8 芦荟苷提取物的 HPLC 图谱

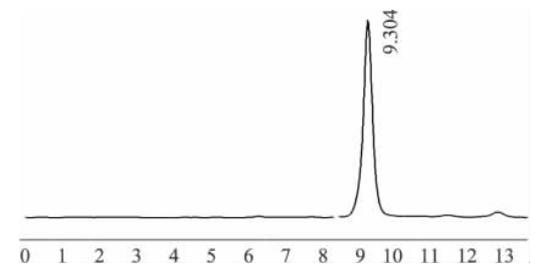


图9 组分II的 HPLC 图谱



图10 组分I的 HPLC 图谱

96%和93%。分离周期较短、产品纯度高、分离量较大,工艺的稳定性较高。

参考文献

- [1] 孟云,严宝珍,胡高飞,等.芦荟中蒽醌类化合物成分研究[J].北京化工大学学报,2004,31(3):72-73.
- [2] 熊佑清.芦荟[M].北京:中国农业出版社,2002.
- [3] 易若望,吴俊.芦荟的化学成分、药理作用及临床应用[J].食品与药品,2006,8(4):70-72.
- [4] 张荣劲,杨义芳.高速逆流色谱分离天然产物的溶剂体系选择[J].中草药,2008,39(2):298-303.
- [5] 曹学丽.高速逆流色谱分离技术及应用[M].北京:化学工业出版社,2005:16.
- [6] 高荫榆,魏强,范青生,等.高速逆流色谱分离提取天然产物技术研究进展[J].食品科学,2008,29(2):461-465.
- [7] 张天佑.逆流色谱技术[M].北京:北京科学技术出版社,1991:35-42,274.
- [8] 孟海娟,曹林林,朱宏吉,等.HPLC测定百瓣夏塔塔片中芦荟苷的含量[J].华西药学杂志,2006,21(6):587-588.
- [9] 高蕾,杨光丽,陈俐娟.高速逆流色谱快速分离四种甘草黄酮及其结构鉴定[J].四川化工,2007,10(2):34-37.

醇-甲醇-水(4:0.28:3:2, V/V)为溶剂体系,在优化后的高速逆流色谱工艺参数(转速870r/min正向洗脱、流动相流速2 mL/min、管柱温度25℃、上样浓度6mg/mL、检测波长360nm)操作条件下,从芦荟植物提取物中分离制备芦荟苷A、B单体组分,纯度可达

(上接第282页)

通过与其它12种柑橘类精油成分^[3-8]比较发现,诺卡酮、斯巴醇、金合欢醇、双环大根叶烯、喇叭茶醇、二氢月桂烯和环氧罗勒烯是其它柑橘类精油中所没有的。其中,诺卡酮是柚子特征香气的主要贡献者^[9],这已经被证实。斯巴醇、金合欢醇、双环大根叶烯、喇叭茶醇、二氢月桂烯和环氧罗勒烯也可能是构成涪溪柚特征风味的物质。

3 结论

水蒸汽蒸馏法提取涪溪蜜柚皮精油的最佳工艺为:提取时间30min,柚皮破碎等级为D,料液比为1:34。在此条件下精油得率较高且能耗较少。精油的主要成分为烃类物质,占精油总量的96.26%,含氧化合物占精油总量的3.435%。其中,诺卡酮是柚子特征香气主要贡献者;斯巴醇、金合欢醇、双环大根叶烯、喇叭茶醇、二氢月桂烯和环氧罗勒烯也可能是构成涪溪蜜柚特征香气的物质。

参考文献

- [1] 赖文中.涪溪蜜柚将有国家标准.http://www.cric.cn/show-6362-1.html.
- [2] 赵文红,白卫东,白思韵,等.柑橘类精油提取技术的研究

进展[J].农产品加工·学刊,2009(5):18-22.

- [3] Bousbia N, Vian M A, Ferhat M A, et al. A new process for extraction of essential oil from Citrus peels: Microwave hydrodiffusion and gravity[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 90: 409-413.
- [4] 周永红,乔红运,王立升,等.容县沙田柚果皮挥发油成分的GC-MS分析[J].广西大学学报,2004,29(1):70-72.
- [5] 单杨,李忠海.固相微萃取/气相色谱-质谱法分析温州蜜桔精油挥发性成分[J].食品科学,2006,27(11):421-424.
- [6] 柴倩.橘皮精油提取成分分析及其贮藏加工过程中的品质变化研究[D].武汉:华中农业大学硕士学位论文,2008.
- [7] 黄远征,温鸣章,肖顺昌,等.水蒸汽蒸馏巴柑柠檬叶和果皮精油化学成分的研究[J].云南植物研究,1986,8(4):471-476.
- [8] Ferhat M A, Meklati B Y, Smadja J, et al. An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1112: 121-126.
- [9] Sawamura M, Shichiri K, Ootani Y, et al. Volatile constituents of several varieties of Pummelos and characteristics among Citrus species[J]. Agric Biol Chem, 1991, 55(10): 2571-2578.