

椪柑果皮精油成分的 GC-MS 分析

贾德翠,涂洪强,王仁才,胡玲,卜范文

(湖南农业大学园艺园林学院,湖南长沙410128)

摘要:以椪柑果皮精油为试材,采用 GC-MS 对其精油成分和相对含量进行了系统分析。结果表明,从椪柑精油中共分离出 78 种组分,鉴定出 53 种组分,占精油的 97.56%,主要组分是 D-柠檬烯(60.4%)、1-甲基-1,4-环己二烯(4.35%)、佛手柑油烯(3.09%)、(E,E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯-1-醛(1.6%)、 β -月桂烯(0.87%)等萜烯成分和不饱和脂肪酸,如月桂酸(3.34%)、亚油酸甲酯(3.09%)、棕榈酸(1.39%)和(Z)-9-十八烯酸甲酯(3.08%)。

关键词:椪柑果皮 精油 GC-MS D-柠檬烯

中图分类号: S666.1+0657.7 文献标识码: A 文章编号: 1006-060X(2009)02-0105-03

Component Analysis on the Essential Oil from Ponkan Peel by GC-MS

JIA De-cui, TU Hong-qiang, WANG Ren-cai, HU ling, BU Fan-wen

(College of Horticulture and Landscape, Changsha 410128, PRC)

Abstract: The essential oil in ponkan peel was extracted by steam distillation extraction and its compounds were analyzed by gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS). Seventy-eight compounds were isolated and fifty-three of them identified that accounting for 91.22% of the whole oil. The main compounds of were D-Limonene (60.4%), B-phellandrene(4.35%), r-Elementene(1.6%), Sinensal(3.09%), Ethyl palmitate(2.26%), Stearic Acid(1.39%), 8,11-Octadecadienoic acid methyl ester(3.09%) and octadecadienoic acid(3.08%).

Key words: ponkan; peel; essential oil; GC-MS; D-Limonene

柑桔果皮中含有多种有效功能成分,主要有柑皮甙、果胶、天然色素、香精油等,它们是食品、饮料、化妆品的重要原料,特别是柑桔果皮中含量约 1.5%~2.5%的香精油,不仅被广泛应用于食品、糖果、医药等行业,而且还是一种优质的纯天然食品和化妆品添加剂,具有健胃、助消化、抗皱等作用。香精油主要由醇类、醛类、酸类、酚类、丙酮类、萜烯类构成,主要成分是一种无色透明、具有桔香味的萜烯烃—柠檬烯。柠檬烯是一种天然的溶剂,能有效地去除厨房、浴室衣物等多种物件上的油脂,还可以作为一种碱性清洁剂在家庭和机械设备中使用。因此,利用柑桔果皮提取香精油既可变废为宝,又能充分利用资源,具有极高的经济效益。

目前,虽然我国已有多家生产柑桔精油的厂商,但在品种与质量上与国外先进水平相比仍有较大差距。精油的提取方法是影响精油品质的重要因素之一,目前精油的提取主要有超临界提取法与传统提取方法^[1-2],不同的提取方法提取使其成分、含量各不相同。因此,笔者以湖南省种植面积较大的

椪柑品种为研究对象,进行了椪柑果皮精油的提取,并进行 GC-MS 分析鉴定其成分,以了解其主要成分物质,为椪柑精油及其果实的综合开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试材为椪柑果皮。12 月份采集成熟果实果皮,经电热恒温干燥箱烘干后粉碎,包装密封保存。GC-MS 为日本岛津公司生产的 GC-2010。

1.2 试验方法

1.2.1 精油的提取 准确称取粉碎后的椪柑果皮 50 g,装入圆底烧瓶(1 000 ml)中,加 500 ml 蒸馏水。加热回流,待提取器中油量不再增加时,停止加热,将水缓缓放出,测量精油的体积^[3-4],得油率为 1%,油淡黄色,味清香。以无水 Na₂SO₄(AR)干燥,密封冷藏备用。

1.2.2 GC-MS 分析 (1)样品预处理:精确量取 5 μ l 精油溶于 5 ml 重蒸馏乙醚溶液中,摇匀后贮存备用。(2)气相色谱条件:色谱柱为 Rtx-5 MS, 30 m \times 0.25 μ m, ID \times 0.25 μ m;载气:氦气;柱流量:0.71 ml/min;进样口温度 250 $^{\circ}$ C,分流比 10:1;起始温度 40 $^{\circ}$ C 保持 4 min,以 3 $^{\circ}$ C/min 升至 100 $^{\circ}$ C 保持 4

收稿日期: 2008-12-05

基金项目:长沙市科学技术厅项目(K0802082-31)

作者简介:贾德翠(1984-),女,土家族,湖南吉首市人,硕士研究生,研究方向为果品采后生理与综合利用。

min, 再以 3°C/min 升至 160°C, 保持 4 min。再以 10°C/min 升至 260°C, 保持 10 min^[9]。(3)质谱条件: 接口温度 220°C, 离子源温度 200°C, 离子化方式: EI, 电子能量 70 eV, 质量范围 35~350 AMU/S。

2 结果与分析

用 GC-MS 分析椪柑果皮精油得出总离子流色谱图(图 1)。共分离出 78 个主要的色谱峰, 用自动积分法算出各峰的峰面积, 用面积归一化法测定各组分的相对百分含量。采用 NIST 标准质谱库分别对各色谱峰进行检索并比较, 选择纯度高的检索结果, 并结合有关文献, 鉴定出 53 种成分, 其中有个 21 萜烯类化合物, 3 个醛类化合物, 2 个酯类化合物, 6 个醇类化合物(表 1), 由表 1 可见 椪柑精油成分中, 以 D- 柠檬烯的含量最高, 达 60.4%, 其次以 1- 甲基 -1, 4- 环己二烯 (4.35%)、佛手柑油烯 (3.09%)、(E, E, E)-2, 6, 10- 三甲基 -2, 6, 9, 11- 十二烷四烯 -1- 醛 (1.6%)、β - 月桂烯 (0.87%) 等萜烯成分和不饱和脂肪酸, 如月桂酸 (3.34%)、亚油酸甲酯 (3.09%)、棕榈酸 (1.39%) 和 (Z)-9- 十八烯酸甲酯 (3.08%) 含量较高。

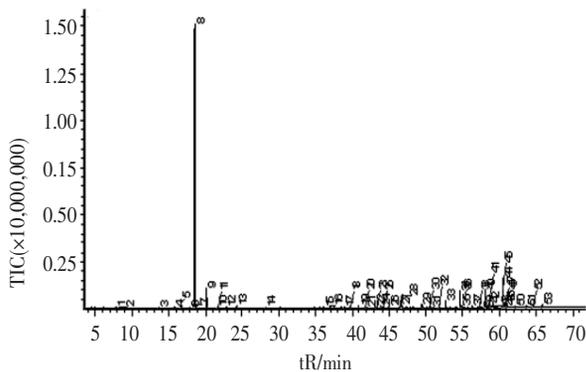


图 1 椪柑果皮精油总离子流图(Rtx-5MS)

3 结论与讨论

通过对椪柑果皮精油进行 GC-MS 分析, 检索谱图库, 并结合气相色谱保留指数和有关文献, 较真实的反应了椪柑精油的天然香气成分及其相对百分含量。鉴定出的 53 种成分, 总共相对百分含量为 97.56%, 主要以 D- 柠檬烯 (60.4%)、1- 甲基 -1, 4- 环己二烯 (4.35%)、佛手柑油烯 (3.09%)、(E, E, E)-2, 6, 10- 三甲基 -2, 6, 9, 11- 十二烷四烯 -1- 醛 (1.6%)、β - 月桂烯 (0.87%) 等成分为主, 占精油的 70.31%, 其中又以 D- 柠檬烯的含量最高, 达 60.4%。D- 柠檬烯具有良好的抗肿瘤作用, 可以用来预防、治疗自发性和化学诱导性肿瘤, 还可以

表 1 椪柑果皮精油的成分及相对含量

序号	化合物	保留时间 (min)	相对含量 (%)
1	2-乙氧基-3-氯丁烷	7.854	0.23
2	2-乙氧基丁烷	8.34	0.21
3	α-蒎烯	13.586	0.36
4	β-蒎烯	15.812	0.16
5	β-月桂烯	16.647	0.87
6	(+)-4-萜烯	17.916	0.19
7	P-伞花烃	18.34	0.88
8	D-柠檬烯	18.556	60.4
9	1-甲基-1,4-环己二烯	20.14	4.35
10	异松油烯	21.666	0.36
11	对-α-二甲基苏合香烯	21.725	0.24
12	1,3,8-对-薄荷三烯	22.855	0.17
13	1-(1,4-二甲基-3-环己烯-1-基)乙酮	24.052	0.12
14	1,3-环己二烯	24.274	0.41
15	癸醛	28.242	0.2
16	百里香酚甲醚	30.185	0.13
17	(3R-反)4-乙烯-4-甲基-4-3-(1-甲基乙基)-1-(1-甲基乙基)-环己烯	36.092	0.21
18	乙酸香茅酯	36.956	0.48
19	乙酸橙花醇酯	37.55	0.14
20	β-榄香烯	38.911	0.2
21	月桂醛	39.716	0.35
22	γ-榄香烯	40.92	0.46
23	香叶基丙酮	41.817	0.3
24	(E)-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯	41.973	0.22
25	大根香叶烯 D	43.13	0.39
26	δ-萜澄茄烯	43.304	0.32
27	十四甲基环庚硅氧烷	43.869	0.38
28	α-法尼烯	44.277	0.34
29	古巴烯	44.995	0.4
30	γ-榄香烯	46.45	0.71
31	月桂酸	46.634	3.34
32	匙叶桉叶油醇	49.474	0.98
33	[2R-(2.α, 4a.α, 8a.β.)]-α, μ, 4a-三甲基-8-亚甲基-十氢-2-萘甲醇	50.467	0.33
34	律草烷-1,6-二烯-3-醇	50.657	0.26
35	戊酸十七烷酯	51.793	0.25
36	(E, E, E)-2, 6, 10-三甲基-2, 6, 9, 11-十二烷四烯-1-醛	52.727	1.6
37	佛手柑油烯	54.658	3.09
38	肉豆蔻酸	54.782	0.45
39	1,1,1,3,5,7,9,11,11,11-十甲基-5-(三甲基硅氧基)硅氧烷	54.985	0.14
40	十七烷酸酯	56.343	0.09
41	邻苯二甲酸二异丁酯	57.23	0.27
42	金合欢基丙酮	58.057	0.18
43	棕榈酸甲酯	58.126	2.26
44	棕榈酸	58.661	1.39
45	邻苯二甲酸二丁酯	58.768	0.5
46	二十酸乙酯	59.113	0.05
47	亚油酸甲酯	60.41	3.09
48	(Z)-9-十八烯酸甲酯	60.469	3.08
49	十八烷酸甲酯	60.742	0.74
50	顺式-9-十六烯醛	60.894	0.47
51	十六甲基七硅氧烷	62.187	0.15
52	3-苄氧基-1,2-二乙酰基-1,2-丙二醇	64.601	0.19
53	三苯基磷酸酯	65.863	0.48

作为一种碱性清洁剂在家庭和机械设备中使用,同时,也是一种重要的食品添加剂^[6],因此,椪柑是医药、食品、香料等行业 D- 柠檬烯的重要来源。

此外,试验鉴定出的 D- 柠檬烯含量(60.4%)比已报道的椪柑精油中 D- 柠檬烯含量(77.2%)低^[7],但却分离、鉴定出了较多的香气组分,如鉴定出对伞花烃、异松油烯、 γ - 榄香烯、 α - 法尼烯、大根香叶烯 D 等萜烯类化合物,乙酸香茅酯、乙酸橙花醇酯、香叶基丙酮、匙叶桉叶油醇、(E, E)-2, 6, 10- 三甲基-2, 6, 9, 11- 十二烷四烯-1- 醛等物质,这些物质的存在构成椪柑精油独特的香气,为柑桔精油的开发、利用提供了试验依据。

参考文献:

[1] 熊兴耀, 欧阳建文, 刘东波, 等. 超临界 CO₂ 萃取刺葡萄籽油及

其成分分析[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2006, 32(4): 436-437.

[2] 王仁才, 欧阳建文, 成智涛, 等. 超临界流体萃取技术在果实功效成分提取中的应用[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2006, 32(2): 225-227.

[3] 凌育赵. 水蒸气蒸馏法提取桔柑皮中的香精油[J]. 广东化工, 2005, 4: 43.

[4] 郑旭熙, 殷钟意, 洪燕, 等. 从橙皮中提取香精油的工艺条件研究[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(6): 528.

[5] 王仁才, 熊兴耀, 黄复深, 等. 刺葡萄籽油功效成分及其动物学药理作用研究[J]. 现代生物医学进展, 2008, 8(7): 1321-1324.

[6] 王伟江. 天然活性单萜——柠檬烯的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2005, (1): 37-41.

[7] 周林, 罗志刚. 柑皮香精油的提取工艺及成分鉴定[J]. 广东化工, 2005, 9: 58-60.

(责任编辑:石 君)

(上接第 104 页)

系完整的构架,发展柑橘产业经济。据测算,将柑橘加工成新型桔瓣罐头(EVOH 软包装),可增值 600%,加工成果汁,可增值 80%。怀化现代柑橘产业集群的建设与发展,将推进怀化柑橘产业上一个新的台阶,为产业的发展、农民增收、产品增值、企业增效、出口创汇、就业安置提供强有力的保证。怀化的柑橘具有相当的市场潜力。一方面是鲜果市场有待进一步挖掘,如国内外 2~5 月份柑橘淡季市场、精品市场潜力远远没有挖掘出来;另一方面是作为加工原料,对落户在怀化的 3 家大型现代柑橘加工企业的柑橘供给尚未启动,潜力巨大^[8]。

3.5 品种合理搭配,优化布局

纵观省内外柑橘品种结构与布局和已有的特色,如周边地州市湘西自治州以椪柑为主,湘南地区以脐橙、夏橙和香柚为主,湘北是早熟温州蜜柑、胡柚和象山红基地。借鉴国外品种发展的经验,做好怀化柑橘品种发展布局应遵循两个原则:一是立足自身特点,本着有的放矢,有所为有所不为的原则;二是效益优先的原则,以发展地方特色高附加值的加工或鲜食加工兼优品种为主,在品种结构上加工或鲜食加工兼优品种与鲜食品种的比例 85:15,在品种熟期上特早与早熟、中熟与中熟耐贮品种比例 30:70,以优代劣,以新代旧,柑、桔、橙、柚并举发展。

3.6 品种研究与创新

在品种研究与创新上,采取引进与选育相结合,研究与开发相结合,农业与食品加工业相结合,拉长品种研发链,深度开发柑橘的附加值。在现有

主栽品种如大红甜橙、温州蜜柑和冰糖橙中,采取“优中选优”的方法,进一步选育出汁率高或熟性早的品系,同时开展品种的综合开发利用研究,如功能活性成份柑桔类黄酮、柑桔香精油等,不断开发新产品,提高果品附加值含量。对于新引进的品种要注意以下几点:(1)必须选择无病虫害苗木,防止检疫性病虫害的侵入。(2)根据立地条件,引进抗逆性强,特别是抗寒性和耐旱性强的品种。(3)选育目标重点是抗逆性性状和技术经济指标,如果实多功能性(鲜食和加工兼优的特性),产品进入市场的多样化性,品种熟性(早晚熟或耐贮性)配套、果实综合开发利用(附加值含量)等技术指标,既要注重农民增收的要求,又要考虑企业增效的需要,创新支撑、稳步推进、优化结构,发展柑桔产业经济。

参考文献:

[1] 邓烈,何绍兰,文泽富. 柑桔产业发展现状、趋势及市场分析[J]. 中国果业信息, 2008, 25(3): 10-17.

[2] 单杨,李文斌,何建新,等. 巴西柑桔产业的现状及发展[J]. 湖南农业大学学报(社会科学版), 2004, 5(6): 1-5.

[3] 单杨. 柑桔加工概论[M]. 北京: 中国农业出版社, 2004.

[4] 卢志红,黄森. 从国家柑桔研究所良种释放情况看我国柑桔品种结构调整方向[J]. 柑桔与亚热带果树信息, 2003, 19(5): 3-4.

[5] 程海波. 创新发展思路建设柑桔强省[J]. 湖南农业, 2007, (12): 1.

[6] 湖南省农业厅. 湖南柑桔世纪回顾与展望[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2001.

[7] 贺善文. 建国以来柑桔冻害概况[M]. 长沙: 湖南省农业科学院、湖南省园艺学会编, 1992.

[8] 张龙杰. 怀化市柑桔产销调查与思考[J]. 中国果业信息, 2008, 25(1): 1-6.

(责任编辑:刘翠娥)