

# 分子蒸馏法富集甜橙油特征香气成分

刘克海<sup>1</sup>, 陈秋林<sup>2</sup>, 谢晶<sup>1</sup>, 王锡昌<sup>1,\*</sup>

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306; 2. 上海爱普香料有限公司, 上海 201809)

**摘要:** 采用分子蒸馏法(短程分子蒸馏器)富集甜橙精油中的特征香气成分, 如癸醛、辛醛、芳樟醇及巴伦西亚桔烯等, 同时采用气相色谱-质谱联用法进行检测。通过各参数优化比较, 最终确定分子蒸馏条件为温度 30℃、压力 150Pa、转速 200r/min、流速 8mL/min。在此条件下, 各成分富集结果为辛醛(由 0.46% 提高到 1.55%)、癸醛(由 0.59% 提高到 9.11%)、芳樟醇(由 0.71% 提高到 5.84%)、巴伦西亚桔烯(由 0.24% 提到高 7.96%)。分子蒸馏技术可用于甜橙油特征香气成分的高效富集。

**关键词:** 分子蒸馏; 富集; 甜橙油; 气相色谱-质谱法

## Enrichment of Characteristic Aroma Compounds in Sweet Orange Oil by Molecular Distillation

LIU Ke-hai<sup>1</sup>, CHEN Qiu-lin<sup>2</sup>, XIE Jing<sup>1</sup>, WANG Xi-chang<sup>1,\*</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. Shanghai Apple Flavor and Fragrance Co. Ltd., Shanghai 201809, China)

**Abstract:** A molecular distillation method was developed to enrich characteristic aroma compounds including octanal, linalool, decanal and valencene in sweet orange oil, while gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used for detection. The optimum parameters of molecular distillation were: temperature of 30 °C; pressure of 150 Pa; rotation speed of 200 r/min and flow rate of 8 mL/min. Under such an optimum condition, the enrichment results were: octanal (0.46% → 1.55%), linalool (0.71% → 5.84%), decanal (0.59% → 9.11%) and valencene (0.24% → 7.96%). Finding here reveals that molecular distillation technique is promising in the fast and effective enrichment of the characteristic aroma compounds in citrus oil.

**Key words:** molecular distillation; enrichment; sweet orange oil; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)10-0200-04

甜橙(*Citrus sinensis* (Linn.) Osb.) 为芸香科(Rutaceae)柑橘亚科柑橘属(*Citrus*)果树, 常绿小乔木。主产于巴西、美国、以色列及中国华南、华东地区, 是具有很高利用价值的植物资源, 果肉可直接食用或制作橙汁, 果皮富含黄酮、类黄酮、羟基肉桂酸类化合物、类胡萝卜素及类柠檬苦素等, 常用作该类化合物提取<sup>[1-5]</sup>。此外, 用冷磨法或冷榨法或水蒸气蒸馏法<sup>[6]</sup>、CO<sub>2</sub> 超临界萃取法<sup>[7]</sup>从全果或果皮中提取的甜橙油是 3 种最常用果香香料之一, 在食品、烟草、化妆品中有广泛应用。

采用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对甜橙油进行分析, 主要成分为柠檬烯、月桂烯、蒎烯、癸醛、辛醛、芳樟醇、柠檬醛等<sup>[8-9]</sup>, 其中柠檬烯质量分数达 95%, 但对精油香

气贡献很小, 且受光、热易氧化成香芹酮、香芹醇等, 这是甜橙油变质的主要原因。其他成分如癸醛、辛醛、芳樟醇等含量较低, 却是柑橘精油特征香气的主要来源, 尤其作增香剂使用时, 期望这些低含量成分尽量多些, 因此实现甜橙油中特征香气成分富集, 降低柠檬烯含量对提高甜橙油稳定性、改善风味品质具有重要意义。

分子蒸馏技术是近几十年发展起来的液-液分离技术, 广泛应用于食品、医药、日化等领域, 特别是天然物质的提取与分离<sup>[10-11]</sup>。不同于传统蒸馏依靠沸点差分离原理, 分子蒸馏技术利用不同物质分子运动平均自由程的差别来实现分离, 其中短程蒸馏器是一个工作在 1~200Pa 压力下热分离技术过程, 其较低的沸腾温

收稿日期: 2011-04-26

基金项目: 上海市教育委员会重点学科建设项目(J50704)

作者简介: 刘克海(1977—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为海洋生物资源利用。E-mail: khliu@shou.edu.cn

\* 通信作者: 王锡昌(1964—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品营养与安全。E-mail: xcwang@shou.edu.cn

度, 非常适合分离热敏性、高沸点物, 同时具有物料受热时间短、操作压力低、分离程度及产率高、产品品质好、蒸馏前后成分变化小、分离后的产品可避免有机溶剂等优点<sup>[12]</sup>。本实验采用分子蒸馏技术处理甜橙油, 提高癸醛、辛醛、芳樟醇等目标化合物含量, 其产物可用于进一步调配不同香气的高品质香精。

## 1 材料与方

### 1.1 材料、试剂与仪器

辛醛(octanal)、柠檬烯(limonene)、芳樟醇(linalool)、癸醛(decenal)及巴伦西亚桔烯(valencene)(纯度>90%) 自制。甲醇(色谱醇) 德国 Merck 公司; 甜橙油[原油以及优化过程获得馏分以 1:9(V/V)加甲醇稀释, 过 0.45 μm 滤膜后进样 GC-MS 分析] 上海爱普香料有限公司。

GC-MS 联用仪(配备 6890 气相色谱仪、5973 质谱检测器、7683 series 自动液体进样系统) 美国 Agilent 公司; 短程分子蒸馏器[2INCH WFS 刮膜式分子(短程)蒸馏设备, 可分别收集沸点高、中、低 3 个不同温度的馏分, 其中: “高”代表沸点较高的馏分, 也就是蒸发面流下来的部分; “中”代表冷凝面收集后流下来的部分; “低”代表从蒸发器蒸发出的低沸点部分] 美国 POPE 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 GC-MS 分析

GC 实验条件: HP-5 MS(30m × 0.25mm, 0.25 μm) 毛细管柱; 载气为高纯氦气, 流速 1mL/min, 进样量 1 μL, 分流比 1:9; 采用程序升温: 60℃保持 3min, 然后以 10℃/min 升温至 100℃, 再以 5℃/min 升温至 140℃, 最后以 20℃/min 升温至 240℃; 气化室温度 220℃; 载气为高纯度 He(99.999%)。

MS 实验条件: 电子轰击(electron impact, EI)离子源, 电子能量 70eV; 四极杆温度 150℃; EM 电压 2165V; 接口温度 250℃; 溶剂延迟 3min; 扫描范围 40~550u。

#### 1.2.2 分子蒸馏技术分离甜橙油中低含量成分

对甜橙油按一定工艺条件进行分段分子蒸馏, 得到各馏分, 利用 GC-MS 对甜橙油及各馏分进行化学组成分析, 按归一化法测定相对含量, 并与分离前原油进行比较, 以建立甜橙油中低含量成分的分子蒸馏分离工艺路线。分子蒸馏主要影响因素有蒸馏温度、刮膜速度、进料速度等, 实验采用单因素法考察分子蒸馏过程中上述因素对分离效果的影响<sup>[13-15]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 甜橙油 GC-MS 分析

将甜橙原油按 1.2 节条件进行分析, 总离子流图(total ion chromatogram, TIC)见图 1, 通过与对照品对照, 鉴定其中辛醛、柠檬烯、芳樟醇、癸醛及巴伦西亚桔烯 5 个成分, 质谱数据见表 1。

由表 1 可知, 采用归一化法, 各成分的相对含量为辛醛 0.46%、柠檬烯 92.28%、芳樟醇 0.71%、癸醛 0.59% 及巴伦西亚桔烯 0.24%。

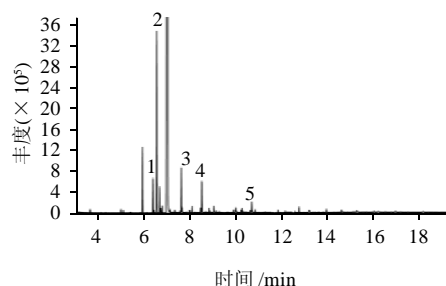


图 1 甜橙原油的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of crude sweet orange oil

### 2.2 分子蒸馏参数优化

#### 2.2.1 温度

温度是分子蒸馏中最为重要的参数, 因此首先对温度进行了优化, 结果见表 2。其他参数为压力 150Pa、转速 80r/min、流速 4mL/min。

表 1 辛醛、柠檬烯、芳樟醇、癸醛及巴伦西亚桔烯的质谱数据

Table 1 Mass spectral data of 5 investigated compounds

| 峰号 | 化合物    | 质谱数据  |
|----|--------|---|
| 1  | 辛醛     | 128(M <sup>+</sup> , 1)、41(100)、43(883)、57(81)、56(79)、55(69)、44(68)、84(56)、29(48)、42(42)、69(42) |
| 2  | 柠檬烯    | 136(M <sup>+</sup> , 22)、68(100)、67(64)、93(60)、39(58)、41(46)、53(41)、79(41)、27(40)、94(28)、77(26) |
| 3  | 芳樟醇    | 154(M <sup>+</sup> , 1)、71(100)、93(76)、55(64)、43(60)、41(56)、69(43)、80(32)、121(23)、67(21)、39(18) |
| 4  | 癸醛     | 156(M <sup>+</sup> , 1)、43(100)、41(81)、57(62)、55(62)、44(54)、29(51)、70(47)、56(43)、68(34)、71(34)  |
| 5  | 巴伦西亚桔烯 | 204(M <sup>+</sup> , 53)、161(100)、41(74)、93(68)、79(61)、91(61)、105(61)、107(61)、119(47)、135(43)   |

表2 不同温度条件下分子蒸馏对目标化合物的富集

Table 2 Enrichment results for the target compounds at 30, 40 °C and 50 °C

| 温度/°C | 馏分 | 相对含量/% |        |       |       |        |
|-------|----|--------|--------|-------|-------|--------|
|       |    | 辛醛     | 柠檬烯    | 芳樟醇   | 癸醛    | 巴伦西亚桔烯 |
| 30    | 高  | 1.554  | 33.299 | 5.839 | 9.111 | 7.958  |
|       | 中  | 0.311  | 95.293 | 0.646 | 0.360 | —      |
|       | 低  | 0.367  | 94.249 | 0.239 | —     | —      |
| 40    | 高  | 1.375  | 42.533 | 4.046 | 7.851 | 7.358  |
|       | 中  | 0.325  | 95.010 | 0.659 | 0.361 | —      |
|       | 低  | 0.389  | 93.921 | 0.263 | —     | —      |
| 50    | 高  | 1.491  | 41.975 | 0.257 | 2.890 | 5.967  |
|       | 中  | 0.379  | 92.978 | 1.053 | 0.862 | 0.300  |
|       | 低  | 0.467  | 93.077 | 0.364 | 0.104 | —      |
| 60    | 高  | 1.161  | 53.832 | 0.682 | 2.732 | 4.143  |
|       | 中  | 0.329  | 94.139 | 0.842 | 0.680 | 0.238  |
|       | 低  | 0.372  | 94.400 | 0.314 | —     | —      |
| 70    | 高  | —      | 36.594 | —     | 2.351 | 7.268  |
|       | 中  | 0.337  | 94.601 | 0.804 | 0.629 | 0.204  |
|       | 低  | 0.340  | 94.344 | 0.298 | —     | —      |

由表2可知,对于加热套的温度,温度越低越好,但太低不容易实现,因此选择容易控制的30℃。

### 2.2.2 转速

转速是分子蒸馏的另一重要参数,转速优化结果见表3,其他参数为压力150Pa、温度30℃、流速15mL/min。

表3 不同转速条件下分子蒸馏对目标化合物的富集

Table 3 Enrichment results for the target compounds at rotation speeds of 120, 160 r/min and 180 r/min

| 转速/(r/min) | 馏分 | 相对含量/% |        |       |       |        |
|------------|----|--------|--------|-------|-------|--------|
|            |    | 辛醛     | 柠檬烯    | 芳樟醇   | 癸醛    | 巴伦西亚桔烯 |
| 120        | 高  | 0.332  | 93.167 | 1.198 | 1.039 | 0.449  |
|            | 中  | 0.373  | 93.890 | 0.276 | —     | —      |
|            | 低  | 0.397  | 93.024 | 0.265 | —     | —      |
| 160        | 高  | 0.336  | 92.756 | 1.174 | 1.173 | 0.719  |
|            | 中  | 0.360  | 93.952 | 0.280 | —     | —      |
|            | 低  | 0.401  | 93.361 | 0.234 | —     | —      |
| 200        | 高  | 0.361  | 88.545 | 1.918 | 1.995 | 1.001  |
|            | 中  | 0.330  | 93.357 | 0.217 | 0.096 | —      |
|            | 低  | 0.383  | 94.060 | 0.281 | —     | —      |

由表3可知,转速在200r/min时,蒸发面馏分目标化合物含量较高。

### 2.2.3 流速

流速亦是重要的分子蒸馏参数,流速慢虽可使样品得到充分分离,但流速过低会导致效率低下,另外,流速过高会使得样品未能充分分离。因此,转速优化结果见表4,其他参数为压力150Pa、转速200r/min。

表4 不同流速条件下分子蒸馏对目标化合物的富集

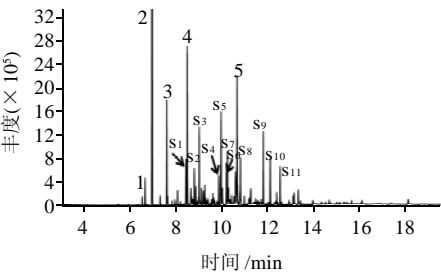
Table 4 Enrichment results for the target compounds using different flow rates

| 流速/(mL/min) | 馏分 | 相对含量/% |        |       |       |        |
|-------------|----|--------|--------|-------|-------|--------|
|             |    | 辛醛     | 柠檬烯    | 芳樟醇   | 癸醛    | 巴伦西亚桔烯 |
| 8(30℃)      | 高  | 1.266  | 44.893 | 7.346 | 9.276 | 5.681  |
|             | 中  | 0.325  | 95.383 | 0.465 | 0.169 | —      |
|             | 低  | 0.415  | 93.291 | 0.262 | —     | —      |
| 10(40℃)     | 高  | 0.982  | 57.492 | 5.415 | 7.080 | 4.388  |
|             | 中  | 0.343  | 94.835 | 0.499 | 0.202 | —      |
|             | 低  | 0.437  | 92.865 | 0.257 | —     | —      |

由表4可知,流速在8mL/min时,蒸发面馏分目标化合物含量较高,通常转速与流速是一对相关联的参数,流速越快,相应的转速就必须越快,就本设备而言,选择8mL/min的流速,相应的转速需达到200r/min(该型号设备的50%转速),太高的转速会导致设备的磨损,这与转速考察结果一致。

### 2.2.4 分子蒸馏富集考察

在采用优化条件下,分子蒸馏对目标物进行富集效果见图2,辛醛相对含量为1.55%、癸醛相对含量为9.11%、芳樟醇相对含量为5.84%、巴伦西亚桔烯相对含量为7.96%。此外,对于其他一些含量低的成分也同样具有富集作用,如松油醇、(Z)-柠檬醛、(E)-柠檬醛、可巴烯、月桂醛、石竹烯、萜烯茄油烯、杜松烯、2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯醛、(2E,6E,9E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯醛、香柏酮(通过与NIST MS Search 2.0库对照获得)。



S<sub>1</sub>~S<sub>11</sub>依次为松油醇、(Z)-柠檬醛、(E)-柠檬醛、可巴烯、月桂醛、石竹烯、萜烯茄油烯、杜松烯、2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯醛、(2E,6E,9E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯醛、香柏酮。

图2 甜橙油经分子蒸馏富集后的总离子流图  
Fig.2 Total ion chromatogram for the Citrus oil after enrichment by molecular distillation

## 3 结论

本实验通过上述单因素考察试验,得到分子蒸馏技术

富集甜橙精油中特征香味成分最佳工艺条件为温度 30℃、压力 150Pa、转速 200r/min、流速 8mL/min, 在此条件下, 各成分富集结果为辛醛由 0.46% 提高到 1.55%、癸醛由 0.59% 提高到 9.11%、芳樟醇由 0.71% 提高到 5.84%、巴伦西亚桔烯由 0.24% 提高到 7.96%。因此, 分子蒸馏技术可用于甜橙油特征香味成分的高效富集。

#### 参考文献:

- [1] 李焕霞, 吴桂苹, 王华. 甜橙皮渣膳食纤维中类黄酮化合物含量分析[J]. 饮料工业, 2008, 11(9): 33-35.
- [2] 朱玉昌, 周大寨, 焦必宁, 等. 甜橙中不同活性成分与总抗氧化能力关系的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(5): 82-86.
- [3] 马少君, 傅虹飞, 谢笔钧, 等. 超声波辅助提取甜橙果皮类胡萝卜素研究[J]. 食品科学, 2010, 31(12): 39-44.
- [4] 吕署一, 王超, 王淳, 等. 甜橙枳实黄酮类成分提取工艺研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(2): 1-3.
- [5] 姚晓琳, 朱新荣, 段春红, 等. 酶解法提取甜橙皮黄酮研究[J]. 粮食与油脂, 2009(2): 43-46.
- [6] 赵文红, 赵翻, 白卫东, 等. 水蒸汽蒸馏法提取柑桔类果皮香精油的工艺研究[J]. 现代食品科技, 2007, 23(9): 41-44.
- [7] 丁一刚, 曾嘉, 吴元欣, 等. 超临界流体 CO<sub>2</sub> 萃取甜橙皮油的工艺研究[J]. 湖北化工, 2000, 17(3): 17-18.
- [8] XIAO Junxia, YU Haiyan, YANG Jian. Microencapsulation of sweet orange oil by complex coacervation with soybean protein isolate/gum Arabic[J]. Food Chemistry, 2011, 125(4): 1267-1272.
- [9] 杨荣冬, 张晓鸣. 不同品种甜橙芳香物质的 SPME 分析[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(11): 162-166.
- [10] 袁亮, 张伟彬. 分子蒸馏技术及其在植物药用有效成分研究中的应用[J]. 农技服务, 2010, 27(1): 98-99.
- [11] 连锦花, 孙果宋, 雷福厚. 分子蒸馏技术及其应用[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(7): 32-38.
- [12] WANG Yong, ZHAO Mouming, SONG Keke, et al. Separation of diacylglycerols from enzymatically hydrolyzed soybean oil by molecular distillation[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 75(2): 114-120.
- [13] 王琴, 蒋林, 温其标, 等. 分子蒸馏纯化八角精油的工艺研究[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(3): 77-80.
- [14] GUO Zuogang, WANG Shurong, GU Yueling, et al. Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 76(1): 52-57.
- [15] WANG Shurong, GU Yueling, LIU Qian, et al. Separation of bio-oil by molecular distillation[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(5): 738-745.