

酸桔果皮油挥发性成分的研究

杨荣华 杭州商学院食品科学与工程系 杭州 310035

摘 要 用溶剂萃取法从酸桔果皮提取精油,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酸桔果皮油的挥发性成分,并依据各成分的保留指数,鉴定出68种挥发性成分,其中有23种碳氢化合物、16种醇类物质、16种醛类物质、2种酯类物质、2种酚类物质、5种醚类物质和4种酮类物质。

关键词 酸桔 挥发性成分 气相色谱 / 质谱分析

Abstract The essential oil sudachi was extracted from the peel by solvent extraction, and separated into fractions of hydrocarbon and oxygenated compounds through a silicagel column. Both fractions were analyzed by combined capillary gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Sixty-eight volatile compounds including 23 hydrocarbons, 16 alcohols, 16 aldehydes, 2 esters, 2 phenols, 5 ethers, and 4 ketones, were identified by GC/MS and Retention Indices.

Key words Sudacih Volatile compound GC/MS analysis

酸桔 (*Citrus sudachi* Hort. ex Shirai) 是柚子的一种变种,其风味与橙子、柠檬、桔子等有很大的差异,由于果汁有较强的酸味,不能直接食用,但其果皮特有的爽快香气,使之添加在烤鱼、烤肉、火锅调料等食品中,能产生非常诱人的风味。因此,研究酸桔果皮油的挥发性成分,对食品工业有很大的应用价值。本研究用溶剂萃取法提取酸桔果皮的精油,然后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。利用气相色谱 (GC) 及色谱 / 质谱联用系统 (GC/MS) 分析了酸桔果皮油的挥发性成分,并依据各成分的保留指数,鉴定出碳氢化 23 种、含氧化 45 种、共计 68 种挥发性成分。

1 实验部分

1.1 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 (50m × 0.25mm);

柱温 80℃~200℃ (2℃/min);

载气 N₂ 0.80ml/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 0.64ml/min;

其他同上;离子化 EI, 70eV。

1.2 精油的提取与区分

用溶剂提取法^[1]提取精油。在切碎的400g新鲜酸桔果皮中加入戊烷与二氯甲烷的混合溶液 (质量分数

1:1), 萃取2h后过滤。除去果皮后,用无水硫酸钠脱水,经减压浓缩后,再在精制的氮气气流 (30ml/min) 下浓缩得浓缩液。将此浓缩液在冷暗处 (2℃) 放置1d,析出沉淀后,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为戊烷溶出部分 (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。

表 1 酸桔果皮油中碳氢化合物成分的分析结果

| 序号 | 化合物 | 中文名称 | 含量% | 保留指数 |
|----|-------------------------|-----------------|-------|------|
| 1 | α -thujene | α -崖柏烯 | 0.22 | 929 |
| 2 | α -pinene | α -蒎烯 | 1.28 | 939 |
| 3 | Camphene | 莰烯 | + | 953 |
| 4 | Sabinene | 桉烯 | 0.41 | 973 |
| 5 | β -pinene | β -蒎烯 | 0.48 | 980 |
| 6 | Myrcene | 月桂烯 | 1.61 | 983 |
| 7 | α -phellandrene | α -水芹烯 | 1.00 | 1002 |
| 8 | α -terpinene | α -萜品烯 | 0.10 | 1015 |
| 9 | p-cymene | 对伞花烯 | 0.14 | 1017 |
| 10 | Limonene | 柠檬烯 | 81.71 | 1030 |
| 11 | Ocimene | 罗勒烯 | 0.47 | 1039 |
| 12 | γ -terpinene | γ -萜品烯 | 7.04 | 1054 |
| 13 | Terpinolene | -萜品油烯 | 0.27 | 1082 |
| 14 | δ -elemene | δ -榄香烯 | 0.13 | 1339 |
| 15 | α -copaene | α -王古王巴烯 | 0.06 | 1380 |
| 16 | β -elemene | β -榄香烯 | 0.02 | 1385 |
| 17 | β -caryophyllene | β -石竹烯 | 0.19 | 1425 |
| 18 | β -farnesene | β -法呢烯 | 0.64 | 1449 |
| 19 | α -caryophyllene | α -石竹烯 | 0.24 | 1455 |
| 20 | γ -muurolene | γ -漠若来烯 | 0.51 | 1479 |
| 21 | Germacrene | 吉马烯 | 0.07 | 1487 |
| 22 | α -farnesene | α -法呢烯 | 1.57 | 1495 |
| 23 | δ -cadinene | δ -杜松烯 | 0.10 | 1517 |

注: +, <0.01; 含量指在碳氢化合物部分中的质量分数。

1.3 各成分的鉴定和定量

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

溶剂萃取法提取的酸果皮油的收油率为0.10%, 果皮油具有原果皮的特征香气。该精油的主要成分是柠檬烯, 按在GC上的峰面积计算占全精油的77.36%, 由

表 2 酸果皮油中含氧化物成分的分析结果

| 序号 | 化合物 | 中文名称 | 含量% | 保留指数 |
|----|--------------------------------|----------------|-------|------|
| 1 | Hexanal | 己醛 | 0.11 | 775 |
| 2 | (E)-2-hexenal | (E)-2-己烯醛 | 0.15 | 827 |
| 3 | (Z)-3-hexenal | (Z)-3-己烯醛 | 0.43 | 834 |
| 4 | Heptanal | 庚醛 | + | 880 |
| 5 | Benzaldehyde | 苯甲醛 | + | 946 |
| 6 | Heptanol | 庚醇 | + | 949 |
| 7 | 6-methyl-5-hepten-2-one | 6-甲基-5-戊烯-2-酮 | + | 962 |
| 8 | Octanal | 辛醛 | 3.25 | 980 |
| 9 | 1,8-cineol | 桉树脑 | 0.21 | 1027 |
| 10 | 2,6-deimethyl-5-heptenal | 2,6-二甲基-5-庚烯醛 | + | 1036 |
| 11 | Octanol | 辛醇 | 0.16 | 1052 |
| 12 | Trans-sabinene hydrate | 顺式水合桉烯 | 2.20 | 1059 |
| 13 | Cis-linalool oxide | 顺式氧化沉香醇 | 0.20 | 1063 |
| 14 | Trans-linalool oxide | 反式氧化沉香醇 | 0.08 | 1076 |
| 15 | Nonanal | 壬醛 | 1.71 | 1085 |
| 16 | Linalool | 沉香醇 | 38.91 | 1088 |
| 17 | Trans-p-menth-2-en-1-ol | 反式-p-2,8-薄荷二烯醇 | 2.28 | 1110 |
| 18 | Trans-p-menth-2-en-1-ol | 反式 p-2-薄荷烯醇 | 0.37 | 1112 |
| 19 | Cis-limonene oxide | 顺式氧化柠檬烯 | 0.81 | 1123 |
| 20 | Trans-limonene oxide | 反式氧化柠檬烯 | 0.68 | 1125 |
| 21 | Cis-p-menth-2-en-1-ol | 顺式-p-2-薄荷烯醇 | 0.24 | 1130 |
| 22 | Citronellal | 香茅醛 | 3.04 | 1132 |
| 23 | (E)-2-nonenol | (E)-2-壬烯醇 | 0.08 | 1153 |
| 24 | 4-isopropyl-2-cyclohexen-1-one | 4-异丙基-2-环己烯酮 | 0.52 | 1165 |
| 25 | Terpinen-4-ol | 萜品-4-醇 | 0.88 | 1167 |
| 26 | α -terpineol | α -萜品醇 | 15.29 | 1178 |
| 27 | Decanal | 癸醛 | 2.41 | 1184 |
| 28 | Cis-carveol | 顺式香芹醇 | 1.31 | 1198 |
| 29 | Citronellol | 香茅醇 | 2.90 | 1209 |
| 30 | Carvone | 香芹酮 | 2.77 | 1220 |
| 31 | Piperitone | 薄荷酮 | 0.38 | 1235 |
| 32 | Geranial | 香味醛 | 0.62 | 1246 |
| 33 | Perillaldehyde | 紫苏醛 | 0.80 | 1253 |
| 34 | Thymol | 百里酚 | 0.35 | 1268 |
| 35 | Carvacrol | 香芹酚 | 0.17 | 1277 |
| 36 | Undecana | 十一醛 | 0.15 | 1287 |
| 37 | Citronelllyl acetate | 乙酸香茅酯 | 0.04 | 1333 |
| 38 | Neryl acetate | 乙酸橙花酯 | + | 1241 |
| 39 | Dodecanal | 十二醛 | 0.34 | 1387 |
| 40 | Tridecanal | 十三醛 | + | 1488 |
| 41 | Elemol | 榄香醇 | 0.12 | 1543 |
| 42 | Nerolidol | 橙花叔醇 | 0.28 | 1548 |
| 43 | Tetradecanal | 十四醛 | 0.09 | 1592 |
| 44 | Eudesmol | 桉叶油醇 | 0.74 | 1644 |
| 45 | β -sinensal | β -甜橙醛 | + | 1672 |

注: +, <0.01; 含量指在含氧化合物部分中的质量分数。

于此成分含量过高,影响了其他成分尤其是含氧化合物成分的分析鉴定,因此,用硅胶柱将果皮油分成了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,而后者具有酸桔果皮油特有的香气。

酸桔果皮油中碳氢化合物成分占全精油的94.68%,通过GC/MS解析,同时根据各成分的保留指数,分析鉴定出23种碳氢化合物成分,见表1。碳氢化合物部分的主成分是柠檬烯,占该部分的81.71%,其次是 γ -蒎烯。从表1还可以看到,在酸桔中鉴定出10种倍半萜烯化合物,而在甜橙等一些柑桔中,倍半萜烯化合物的种类极少^[5~7]。酸桔果皮油含氧化合物部分的鉴定和定量分析结果见表2。共鉴定出45种成分,其中16种醇类物质、16种醛类物质、2种酯类物质、2种酚类物质、5种醚类物质和4种酮类物质。含氧化合物部分的主成分是沉香醇,占该部分的38.91%,除此以外含量较多的成分有 α -蒎烯醇、辛酰酮、香茅醛、香茅醇、癸醛。与甜橙等一些柑桔的果皮油^[5~7]相比较,在酸桔中检出了氧化沉香醇、氧化

柠檬烯等多种与酸桔的爽快香气相关的香气成分。

参考文献

- 1 盐田晴康.乌ミカンの香うに魅せられて.香料,1989,163(9):93~101.
- 2 Mass Spectrometry Data Center.Eight peak index of mass spectra.Nottingham:MSDC,1974.
- 3 Jennings W,Shibamoto T.Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography.New York:Academic Press,1974.
- 4 李浩春,卢佩章.气相色谱法.北京:科学出版社,1993,126~128.
- 5 Sugisawa H,Yang R,Matsuo T,Tamura H.Volatile compounds peel oil of shiroyanagi navel.Nippon Nogeikagaku Kaishi,1987,61(9):1101~1106.
- 6 Sugisawa H,Yamamoto M,Tamura H,Takagi N.The comparison of volatile components in peel oil from four species of navel orange.Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi,1989,36(6):455~462.
- 7 Shaw P E.Review of quantitative analyses of citrus essential oils.J.Agric.Food Chem,1979,27(2):246~257.

辣根挥发油化学成分的研究

林旭辉 李荣 姜子涛 天津商学院食品与生物工程系 300400

摘要 对辣根中硫代葡萄糖甙(简称硫甙,辣根挥发油的前体物质)的水解条件进行了研究,提出了硫甙水解的最佳条件:65℃、120min、pH=4.0、抗坏血酸的添加量为2mg/g。并利用气相色谱/质谱联用技术鉴定了辣根的辛辣成分,十八种成分被分析,其占挥发油总量的95.15%。发现我国辣根的辛辣成分中烯丙基异硫氰酸酯占31.83%、4-戊烯基异硫氰酸酯占26.24%,3-丁烯基异硫氰酸酯、苯基异硫氰酸酯和苄基异硫氰酸酯是我国辣根的特有成分。

关键词 辣根 硫代葡萄糖甙 GC/MS 异硫氰酸酯

Abstract The thioglucosides (TGD) existed in the rhizome of *Armoracia lapathifolia* Gilib were the predecessors of the essential oil of *Armoracia lapathifolia* Gilib, being hydrolyzed under certain conditions. The effects of time, temperature, pH and ascorbic acid added on the hydrolysis of TGD were determined. The optimum hydrolytic conditions for the essential oil from TGD existed in *Armoracia lapathifolia* Gilib. Were: time, 120 minutes; temperature, 65℃; pH, 4.0 and ascorbic acid, 2mg/g. The essential oil was analyzed by GC/MS. Eighteen constituents were identified, which represent 95.15% of the whole oil. The major components characterized in the oil were: allyl isothiocyanate (31.83%), the highest among all constituents, 4-pentenyl isothiocyanate (26.24%). The 3-butenyl isothiocyanate (3.10%), phenyl isothiocyanate (3.10%), phenyl isothiocyanate (1.87%) and benzyl isothiocyanate (1.65%) were only found in Chinese horseradish.

Key words *Armoracia lapathifolia* Gilib Thioglucosides GC/MS Isothiocyanate

辣根(*Armoracia lapathifolia* Gilib.)为十字花科辣根属草本植物,广泛地分布于欧洲及亚洲,有独特的刺激性和辛香辣味,是日本料理、凉拌菜、生食海鲜、马肉等常用的佐料,同时也是制作辣根酱^[1]、辣味沙司必不可少的原料之一,在日本、韩国、英国和匈牙利等国广为流行。事实上,完整的、干燥的

辣根并无辣味,只有其破碎后水解才有辣味产生。这是由于辣根中存在着硫代葡萄糖甙(硫甙),在水解酶的作用下发生酶促水解,释放出极易挥发的异硫氰酸酯类而产生辛辣味^[3]。有关中国辣根硫甙的水解条件和挥发油成分分析,目前尚未见详细报导。

1 材料与方法