

# 改进型Clevenger装置提取柠檬果皮精油及成分分析

傅曼琴, 肖更生, 陈于隴, 吴继军, 徐玉娟\*, 陈卫东\*  
(广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业部功能食品重点实验室,  
广东省农产品加工重点实验室, 广东 广州 510610)

**摘要:** 研究Clevenger装置改进前后对尤力克柠檬精油提取率和精油成分的影响; 采用改进型Clevenger装置分别提取了青柠、尤力克、艾伦尤力克、费米耐劳、无籽里斯本5个不同柠檬品种的果皮精油, 通过气相色谱-质谱法对其进行成分分析和结构鉴定, 得到不同品种的柠檬果皮精油成分的指纹图谱。结果表明, Clevenger装置改进后尤力克柠檬精油的提取率增加了63.37%, 且对精油挥发性成分种类无显著影响; 5个柠檬品种中分别检测到51、50、41、43种和42种挥发性成分, 主要为烯烃类、醇类、醛类、酯类以及少量的酸类和酮类。烯烃类物质是各个品种精油成分中最主要的组分, 其中特征香气成分D-柠檬烯相对含量最高,  $\beta$ -蒎烯、 $\gamma$ -松油烯次之。品种间差异较大, 除了含有32个共有成分之外, 每个品种都存在自身特有的挥发性成分。

**关键词:** 柠檬; 精油; 气相色谱-质谱法

## Volatile Components of Lemon Peel Essential Oils Extracted by An Improved Clevenger Apparatus

FU Manqin, XIAO Gengsheng, CHEN Yulong, WU Jijun, XU Yujuan\*, CHEN Weidong\*  
(Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Sericultural and Agri-Food Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510610, China)

**Abstract:** In the present study, the yield and volatile components of essential oils from lemon peel (Eureka lemon) extracted by a Clevenger apparatus with and without improvement were investigated. The improved Clevenger apparatus was adopted to extract essential oils from peels of five lemon cultivars grown in Guangzhou (Guangdong Province, China). The volatile components were analyzed structurally characterized by using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results indicated that the improved apparatus gave 63.37% higher essential oil yield than the unimproved one, while having no effects on the types of essential oil volatiles. A total of 51, 50, 41, 43 and 42 components were detected from *Citrus hystrix*, Eureka, Allen Eureka, Femminello and seedless Lisbon, respectively, consisting mainly of alkenes, alcohols, aldehydes and esters along with small amounts of acids and ketones. Alkenes were the most dominant compounds in all the essential oils with the characteristic component D-limonene being the most abundant, followed by  $\beta$ -pinene and  $\gamma$ -terpinene. There were significant differences in the volatile components of peel essential oils from different lemon varieties. Except for 32 common components, each cultivar contained unique volatile components.

**Key words:** lemon; essential oil; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201702028

中图分类号: TS255.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 02-0170-06

引文格式:

傅曼琴, 肖更生, 陈于隴, 等. 改进型Clevenger装置提取柠檬果皮精油及成分分析[J]. 食品科学, 2017, 38(2): 170-175.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201702028. <http://www.spkx.net.cn>

FU Manqin, XIAO Gengsheng, CHEN Yulong, et al. Volatile components of lemon peel essential oils extracted by an improved Clevenger apparatus[J]. Food Science, 2017, 38(2): 170-175. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201702028. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2016-06-28

基金项目: 广东省自然科学基金项目 (2015A030310284; 2015A030312001); 公益性行业 (农业) 科研专项 (201503142-03); “十二五”国家科技支撑计划项目 (2015BAD16B09); 广东省农业攻关项目 (2015A020209065)

作者简介: 傅曼琴 (1985—), 女, 副研究员, 博士, 研究方向为农产品加工与贮藏。E-mail: fumanqin84@126.com

\*通信作者: 徐玉娟 (1974—), 女, 研究员, 博士, 研究方向为农产品加工与贮藏。E-mail: xyj6510@126.com

陈卫东 (1961—), 男, 研究员, 学士, 研究方向为农产品加工与贮藏。E-mail: Gzcwd79@163.com

Clevenger装置是用于常压条件下水蒸馏提取挥发油的玻璃仪器,在挥发油分离管的位置无冷凝水通过,收集挥发油的温度较高,导致一些沸点低的挥发性成分损失,本实验采用改进型Clevenger装置即在挥发油收集管部位加冷凝装置,提取柠檬果皮精油,提高柠檬果皮精油的提取率。

柠檬(*Citrus limon* (L.) Burm. f.),又称柠果、洋柠檬、益母果等,芸香科柑橘属植物。柠檬果皮富含挥发油,气味清香,可提振精神并改善循环系统,增强免疫力,特别有益于皮肤保养,对于美白淡斑、平衡油脂、青春痘等均有一定疗效<sup>[1-2]</sup>。香气是评价柠檬感官品质的主要指标,因此研究不同品种柠檬果皮精油中香气组分,对于柠檬感官品质的评价和进一步开发柠檬天然产品具有重要作用。

柠檬精油组分繁多,具有抗氧化<sup>[3]</sup>、抗菌<sup>[4]</sup>、抗癌<sup>[5]</sup>、驱虫<sup>[6]</sup>等多种活性,天然安全无毒,广泛用于食品、医药、农药、香精香料、化妆品、饲料添加剂等行业。影响柠檬果实果皮精油挥发性成分的因素主要有品种、气候和栽培技术等。美国、阿根廷、土耳其、墨西哥等国是柠檬主要栽培国家,关于柠檬精油挥发性成分的研究国外起步较早<sup>[7]</sup>。柠檬精油的主要成分为柠檬烯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、 $\gamma$ -松油烯和柠檬醛等<sup>[8]</sup>;有铜离子和氧气等催化剂存在情况下, $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯和 $\gamma$ -松油烯等易发生氧化<sup>[9]</sup>,导致精油变质;Lund等<sup>[10]</sup>研究表明,与冷榨法相比,水蒸馏法提取的柠檬精油中含有较高的水溶性含氧风味成分;柠檬精油作为增香剂应用于饮料、食品、化妆品和日用品时,其成分的分子特点和物化特性对于食品的稳定性和风味形成具有重要作用<sup>[11]</sup>;另外,Vaio等<sup>[12]</sup>研究了意大利西西里和坎帕尼亚两地的18种柠檬品种,以探究不同品种的精油成分与其抗氧化性的关系;Jayaprakash等<sup>[13]</sup>研究了巴基斯坦青檬的精油成分以及其抑制结肠癌细胞的增殖作用;Aboelhadid等<sup>[14]</sup>通过体外和体内实验研究表明,柠檬精油具有较强的杀螨虫活性。由于植物精油的化学组分和提取率受品种、产地、提取部位、提取方法、贮存条件<sup>[15]</sup>等诸多因素影响较大,因此,分析和鉴定来源不同的柠檬果皮精油任务繁重。本实验首先对比研究不同的提取装置对尤力克果皮精油提取率及其成分的影响,然后采用改进型Clevenger装置提取青柠、尤力克、艾伦尤力克、费米耐劳、无籽里斯本5个柠檬品种的果皮精油,并通过气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法结合NIST谱库对各个品种的精油成分加以分析鉴定,以期为柠檬种植栽培和柠檬精油的综合利用提供数据参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

新鲜柠檬于2015年5月购自广州市水果批发市场,经广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所陈于陇副研究员鉴定为青柠(*Citrus hystrix*)、尤力克(Eureka)、艾伦尤力克(Allen Eureka)、费米耐劳(Femminello)、无籽里斯本(seedless Lisbon)。

甲醇(色谱纯) 美国Tedia公司;无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (分析纯) 天津市大茂化学试剂厂。

### 1.2 仪器与设备

Clevenger装置、改进型Clevenger装置 广州精科仪器有限公司;6980N/5975B GC-MS联用仪 美国Agilent公司;ME204分析天平 瑞士Mettler公司;YH系列电热器 江苏近湖镇教学仪器厂。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品处理

选取成熟度一致的新鲜柠檬,去果肉,称取果皮150 g左右,适当剪碎,分别置于Clevenger装置和改进型Clevenger装置烧瓶内,缓缓加热至沸,保持沸腾2 h,停止加热,冷却后读取精油的体积,收集精油,无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥后用甲醇稀释,待测。以上操作重复3次,求平均值。改进前、后的Clevenger装置如图1所示<sup>[16]</sup>。

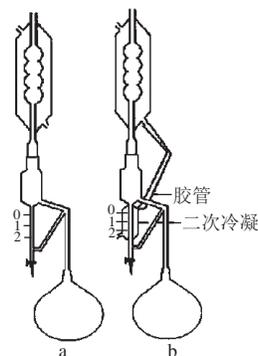


图1 Clevenger装置(a)和改进型Clevenger装置(b)图  
Fig. 1 Clevenger apparatus (a) and its improved version (b)

#### 1.3.2 GC条件

色谱柱: J&W DB-5MS石英毛细柱(30 m × 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ );升温程序:起始柱温40  $^{\circ}\text{C}$ ,以10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到70  $^{\circ}\text{C}$ ,保持3 min,然后以3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到190  $^{\circ}\text{C}$ ,保持2 min,再以10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到250  $^{\circ}\text{C}$ ,保持3 min;载气(He)流速1.0 mL/min;压力2.4 kPa;进样量1.0  $\mu\text{L}$ ;分流比20:1。

#### 1.3.3 MS条件

电子电离源;电子能量70 eV;传输线温度275  $^{\circ}\text{C}$ ;离子源温度230  $^{\circ}\text{C}$ ;母离子 $m/z$  285;激活电压1.5 V;质量扫描范围 $m/z$  50~450。

### 1.3.4 精油提取率计算和精油成分定性定量分析

精油提取率按下式计算:

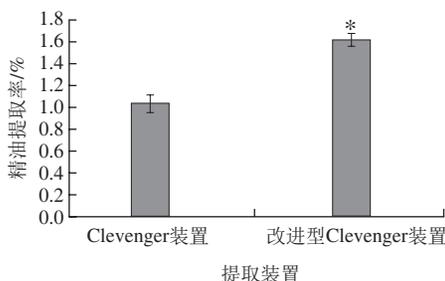
$$\text{精油提取率}/\% = \frac{\text{精油质量}}{\text{柠檬果皮质量}} \times 100$$

定性分析:应用GC-MS联用仪进行分析鉴定,并利用 $C_6 \sim C_{20}$ 正构烷烃的保留时间计算各个色谱峰的保留指数。运用计算机谱库(NIST 06、Wiley 7.0)进行初步检索及资料分析,再结合文献的保留指数进行比对,并进行人工谱图解析,确认挥发性物质的各个化学组成。

定量分析:采用总离子流图峰面积归一化法求取各成分相对含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 Clevenger装置改进前、后对尤力克柠檬精油提取率的影响



\*.差异显著 ( $P < 0.05$ )。

图2 Clevenger装置和改进型Clevenger装置对尤力克柠檬果皮精油的提取率

Fig. 2 Essential oil yields from lemon peels extracted by Clevenger apparatus (CT) and its improved version (ICT)

如图2所示,改进前、后鲜柠檬果皮精油的提取率分别为1.01%、1.65%,增加了63.37%,表明改进型Clevenger装置能够显著提高柠檬果皮精油的提取率 ( $P < 0.05$ )。因此,改进后的Clevenger装置在精油收集管的位置增加的一次冷凝水循环有利于提高精油提取率。

### 2.2 Clevenger装置改进前、后对尤力克柠檬果皮精油成分的影响

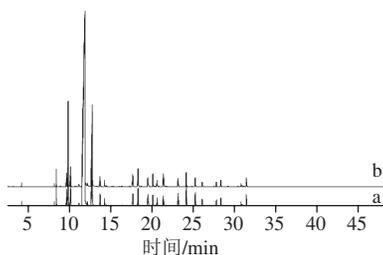


图3 Clevenger装置(a)和改进型Clevenger装置(b)提取的柠檬果皮精油挥发性成分的总离子流图

Fig. 3 Total ion chromatogram of headspace volatile compounds from lemon peels extracted by CT and ICT

由图3可知,Clevenger装置和改进型Clevenger装置所提取尤力克柠檬果皮精油挥发性成分总离子流色谱图几乎一致,经对比,其中均分别检测出20种烯烃类、9种醇类、7种醛类、4种酯类和1种酮类物质。各类型挥发性成分的相对含量见表1,总体上改进型Clevenger装置所提取的精油中烯烃类物质的相对含量(88.09%)高于Clevenger装置(86.58%),醇类(5.19%)、醛类(4.16%)、酯类(1.61%)和酮类(0.04%)物质的相对含量均低于Clevenger装置,但是统计分析表明,二者无显著性差异。因此,Clevenger装置的改进不会对柠檬果皮精油的组成产生影响,并且能提高精油提取率,尤其是提高沸点低的烯烃类物质的提取。

表1 Clevenger装置和改进型Clevenger装置提取的柠檬果皮精油各类成分的相对含量

Table 1 Relative contents of essential oils volatiles from lemon peels extracted by CT and ICT

提取装置	相对含量/%				
	烯烃类	醇类	醛类	酯类	酮类
Clevenger装置	86.58±1.02	6.03±0.25	4.93±0.40	1.94±0.27	0.05±0.00
改进型Clevenger装置	88.09±0.53	5.19±0.33	4.16±0.15	1.61±0.34	0.04±0.00

王伟等<sup>[17]</sup>采用超声波辅助溶剂法提取柠檬果皮精油,提取率达到2.43%,但是该方法需用乙醚、正己烷和石油醚等有机溶剂,在提取所得的精油中易存在有机溶剂残留,影响精油的质量。林洪斌等<sup>[18]</sup>优化了微波辅助水蒸气法提取柠檬精油工艺,结果表明400 W微波处理4 min,添加质量分数2% NaCl时,柠檬精油提取率为0.33%,低于本实验方法的提取率(1.65%)。

### 2.3 不同品种柠檬果皮精油主要挥发性成分

在青柠、无籽里斯本、尤力克、费米耐劳、艾伦尤力克果实果皮精油中分别分离出55、52、44、48、45个主要色谱峰。采用NIST 06谱库分别对各色谱峰进行检索并比较,选择匹配度高的检索结果,用面积归一法计算相对含量,其挥发性成分及相对含量见表2。

表2 5种柠檬果皮精油挥发性成分及相对含量

Table 2 Relative contents of essential oil volatiles from peels of five lemon cultivars

类别	保留时间/min	化合物	相对含量/%				
			青柠	无籽里斯本	尤力克	费米耐劳	艾伦尤力克
烯烃类	8.36	$\alpha$ -侧柏烯	0.29±0.01 <sup>b</sup>	0.03±0.00 <sup>f</sup>	0.27±0.01 <sup>b</sup>	0.28±0.01 <sup>b</sup>	0.30±0.01 <sup>b</sup>
	8.60	$\alpha$ -蒎烯	1.45±0.05 <sup>b</sup>	0.32±0.01 <sup>f</sup>	1.25±0.02 <sup>b</sup>	1.17±0.03 <sup>b</sup>	1.30±0.01 <sup>b</sup>
	9.11	蒎烯	—	—	0.04±0.01 <sup>f</sup>	0.03±0.00 <sup>f</sup>	0.04±0.01 <sup>f</sup>
	9.84	$\beta$ -水芹烯	1.12±0.06 <sup>b</sup>	0.20±0.01 <sup>f</sup>	1.05±0.02 <sup>b</sup>	0.94±0.01 <sup>b</sup>	1.05±0.03 <sup>b</sup>
	10.07	$\beta$ -蒎烯	10.0±0.11 <sup>f</sup>	1.58±0.05 <sup>f</sup>	7.06±1.01 <sup>f</sup>	5.69±0.21 <sup>f</sup>	7.21±1.25 <sup>f</sup>
	10.32	$\beta$ -月桂烯	1.29±0.15 <sup>b</sup>	0.87±0.21 <sup>f</sup>	1.55±0.30 <sup>b</sup>	1.60±0.25 <sup>b</sup>	1.60±0.41 <sup>b</sup>
	10.93	$\alpha$ -水芹烯	—	—	—	0.04±0.01 <sup>f</sup>	0.06±0.01 <sup>f</sup>
	11.31	1,4-环己二烯	—	—	—	0.20±0.01 <sup>f</sup>	0.25±0.03 <sup>f</sup>
	12.07	D-柠檬烯	52.38±5.01 <sup>f</sup>	58.90±6.21 <sup>b</sup>	64.37±6.33 <sup>f</sup>	66.31±5.68 <sup>f</sup>	63.18±7.62 <sup>f</sup>
	12.35	萜烯	0.55±0.11 <sup>f</sup>	0.47±0.06 <sup>f</sup>	0.59±0.05 <sup>f</sup>	0.55±0.10 <sup>f</sup>	0.68±0.08 <sup>f</sup>
	12.89	$\gamma$ -松油烯	3.87±0.51 <sup>b</sup>	0.95±0.21 <sup>f</sup>	7.97±1.01 <sup>f</sup>	8.93±0.89 <sup>f</sup>	9.08±1.10 <sup>f</sup>

续表2

类别	保留时间/min	化合物	相对含量/%						
			青柠	无籽里斯本	尤力克	费米耐劳	艾伦尤力克		
烯烃类	13.86	α-松油烯	0.32±0.01 <sup>a</sup>	0.08±0.01 <sup>a</sup>	0.49±0.01 <sup>b</sup>	0.50±0.01 <sup>b</sup>	0.56±0.03 <sup>b</sup>		
	17.71	β-罗勒烯	—	0.18±0.01	—	—	—		
	24.33	4-乙烯基-1-异丙烯基环己烯	0.31±0.01 <sup>b</sup>	0.13±0.01 <sup>b</sup>	0.28±0.02 <sup>b</sup>	0.09±0.01 <sup>a</sup>	—		
	24.93	2,6-二甲基辛二烯	0.11±0.01 <sup>a</sup>	0.31±0.01 <sup>b</sup>	0.05±0.01 <sup>a</sup>	0.08±0.01 <sup>a</sup>	0.05±0.01 <sup>a</sup>		
	26.63	β-檀香烯	0.61±0.05 <sup>c</sup>	0.13±0.01 <sup>b</sup>	0.02±0.00 <sup>a</sup>	—	—		
	27.90	石竹烯	1.19±0.21 <sup>b</sup>	0.30±0.01 <sup>b</sup>	0.40±0.01 <sup>a</sup>	0.29±0.04 <sup>a</sup>	0.39±0.01 <sup>a</sup>		
	28.25	δ-檀香烯	0.20±0.03 <sup>b</sup>	0.06±0.01 <sup>a</sup>	—	—	—		
	28.43	α-香柠檬烯	1.06±0.31 <sup>b</sup>	0.71±0.11 <sup>a</sup>	0.63±0.08 <sup>a</sup>	0.70±0.05 <sup>a</sup>	0.55±0.10 <sup>a</sup>		
	烯炔类	29.33	1,4,7-环十一碳三烯	0.10±0.05 <sup>b</sup>	0.04±0.01 <sup>a</sup>	0.04±0.01 <sup>a</sup>	0.03±0.01 <sup>a</sup>	0.03±0.00 <sup>a</sup>	
		30.36	大牻牛儿烯	0.24±0.04 <sup>a</sup>	0.09±0.01 <sup>a</sup>	—	—	—	
		30.47	β-金合欢烯	0.11±0.01 <sup>b</sup>	0.04±0.01 <sup>a</sup>	0.10±0.01 <sup>b</sup>	0.04±0.01 <sup>a</sup>	0.04±0.01 <sup>a</sup>	
		30.81	芹子烯	—	—	0.26±0.05 <sup>b</sup>	0.08±0.01 <sup>a</sup>	0.10±0.01 <sup>b</sup>	
		30.96	双环大牻牛儿烯	0.14±0.02 <sup>b</sup>	—	0.08±0.01 <sup>a</sup>	0.03±0.01 <sup>a</sup>	0.06±0.01 <sup>a</sup>	
		31.16	α-甜没药烯	0.17±0.01 <sup>b</sup>	0.08±0.01 <sup>a</sup>	0.08±0.02 <sup>a</sup>	0.09±0.03 <sup>a</sup>	0.07±0.01 <sup>a</sup>	
		31.36	α-金合欢烯	1.04±0.35 <sup>c</sup>	0.13±0.11 <sup>b</sup>	—	0.03±0.01 <sup>a</sup>	—	
		33.44	γ-檀香烯	0.64±0.41 <sup>b</sup>	0.19±0.01 <sup>a</sup>	—	—	—	
		34.32	氧化石竹烯	0.18±0.01	—	—	—	—	
		醇类	13.23	正辛醇	0.11±0.03 <sup>a</sup>	—	—	0.19±0.01 <sup>b</sup>	0.27±0.02 <sup>c</sup>
	14.44		芳樟醇	1.15±0.32 <sup>b</sup>	0.73±0.13 <sup>b</sup>	0.58±0.14 <sup>a</sup>	0.46±0.08 <sup>a</sup>	0.48±0.05 <sup>a</sup>	
	16.42		异蒲勒醇	—	0.43±0.05 <sup>b</sup>	—	0.07±0.01 <sup>a</sup>	0.05±0.01 <sup>a</sup>	
	17.83		4-松油醇	1.26±0.26 <sup>d</sup>	0.24±0.03 <sup>b</sup>	0.87±0.05 <sup>c</sup>	0.49±0.01 <sup>b</sup>	0.76±0.04 <sup>c</sup>	
	18.48		α-松油醇	1.96±0.16 <sup>c</sup>	0.56±0.06 <sup>c</sup>	1.43±0.13 <sup>b</sup>	0.76±0.05 <sup>c</sup>	1.19±0.31 <sup>b</sup>	
	19.68		3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	1.28±0.07 <sup>b</sup>	—	1.06±0.10 <sup>a</sup>	0.73±0.11 <sup>a</sup>	0.82±0.15 <sup>a</sup>	
	19.75		香茅醇	0.34±0.05 <sup>a</sup>	2.10±0.51 <sup>a</sup>	0.32±0.01 <sup>a</sup>	0.50±0.01 <sup>b</sup>	0.26±0.01 <sup>a</sup>	
	19.89		橙花醇	—	3.19±0.25	—	—	—	
	20.83		香叶醇	2.17±0.36 <sup>d</sup>	2.67±0.25 <sup>b</sup>	1.58±0.11 <sup>a</sup>	1.18±0.31 <sup>a</sup>	1.21±0.20 <sup>a</sup>	
	23.11		薄荷醇	0.10±0.01	—	—	—	—	
	23.67		2-环己烯-1-醇	0.13±0.01 <sup>b</sup>	0.06±0.01 <sup>a</sup>	0.04±0.01 <sup>a</sup>	—	—	
	24.70		环己甲醇	—	1.65±0.33	—	—	—	
	25.65		2-羟基-5-甲基环己醇	—	0.77±0.18	—	—	—	
	27.49		1,1-十二烷二醇	0.13±0.01 <sup>b</sup>	0.05±0.00 <sup>a</sup>	—	—	—	
	36.08		油烯醇	0.28±0.12 <sup>b</sup>	0.09±0.01 <sup>a</sup>	—	—	—	
	37.07		毕橙茄醇	0.11±0.01	—	—	—	—	
	37.75		环丙基甲醇	0.17±0.04 <sup>a</sup>	0.06±0.01 <sup>a</sup>	0.05±0.01 <sup>a</sup>	0.05±0.02 <sup>a</sup>	0.04±0.00 <sup>a</sup>	
	38.31		α-甜没药醇	0.30±0.01 <sup>b</sup>	0.11±0.01 <sup>a</sup>	0.10±0.01 <sup>a</sup>	0.09±0.01 <sup>a</sup>	0.08±0.01 <sup>a</sup>	
	醛类		10.79	辛醛	0.05±0.01 <sup>a</sup>	0.05±0.01 <sup>a</sup>	0.05±0.01 <sup>a</sup>	0.07±0.01 <sup>a</sup>	0.08±0.02 <sup>a</sup>
			14.60	天竺葵醛	0.09±0.01 <sup>a</sup>	0.21±0.05 <sup>b</sup>	0.12±0.01 <sup>a</sup>	0.12±0.01 <sup>a</sup>	0.12±0.03 <sup>a</sup>
			16.53	3,7-二甲基-6-辛烯醛	0.12±0.01 <sup>a</sup>	3.65±0.62 <sup>a</sup>	0.29±0.05 <sup>c</sup>	0.57±0.09 <sup>c</sup>	0.20±0.01 <sup>b</sup>
18.84			癸醛	0.20±0.01 <sup>b</sup>	0.16±0.01 <sup>b</sup>	0.05±0.01 <sup>a</sup>	0.07±0.02 <sup>a</sup>	0.05±0.01 <sup>a</sup>	
20.30			α-柠檬醛	2.13±0.15 <sup>b</sup>	5.95±0.63 <sup>a</sup>	1.84±0.21 <sup>b</sup>	1.56±0.33 <sup>b</sup>	2.20±0.40 <sup>b</sup>	
21.61			β-柠檬醛	3.27±0.73 <sup>b</sup>	8.14±1.01 <sup>a</sup>	2.54±0.51 <sup>b</sup>	2.13±0.35 <sup>b</sup>	3.06±0.21 <sup>b</sup>	
23.20			十一醛	0.04±0.01 <sup>a</sup>	0.08±0.01 <sup>b</sup>	0.04±0.01 <sup>a</sup>	0.03±0.01 <sup>a</sup>	0.08±0.02 <sup>b</sup>	
25.10		2-丁烯酸甲酯	—	0.12±0.03	—	—	—		
25.33		乙酸橙花酯	0.74±0.05 <sup>b</sup>	0.30±0.01 <sup>a</sup>	0.54±0.01 <sup>b</sup>	1.06±0.09 <sup>c</sup>	0.59±0.05 <sup>b</sup>		
酯类		26.20	丙酸橙花酯	1.67±0.45 <sup>c</sup>	1.02±0.14 <sup>b</sup>	0.35±0.11 <sup>a</sup>	0.56±0.07 <sup>c</sup>	0.47±0.05 <sup>c</sup>	
	31.50	丁酸香叶酯	1.92±0.13 <sup>c</sup>	1.15±0.10 <sup>b</sup>	0.98±0.08 <sup>b</sup>	1.11±0.05 <sup>b</sup>	0.89±0.06 <sup>c</sup>		
	37.21	环丙甲酸甲酯	0.32±0.05 <sup>b</sup>	0.07±0.01 <sup>a</sup>	0.07±0.01 <sup>a</sup>	0.04±0.01 <sup>a</sup>	0.03±0.00 <sup>a</sup>		
	酮类	20.56	香芹酮	0.07±0.01 <sup>a</sup>	0.06±0.01 <sup>a</sup>	0.05±0.01 <sup>a</sup>	—	0.04±0.01 <sup>a</sup>	
酸类		25.15	香叶酸	0.06±0.01	—	—	—	—	
		47.15	棕榈酸	0.05±0.01 <sup>a</sup>	0.10±0.01 <sup>b</sup>	—	—	—	

注：—未检出或不存在；同行不同肩标小写字母表示差异显著 ( $P<0.05$ )。

柠檬不同品种果实果皮精油成分种类及相对含量存在差异，在青柠、无籽里斯本、尤力克、费米耐劳和

艾伦尤力克果实果皮中分别检测出51、50、41、43、42种挥发性成分，分别占总峰面积的97.77%、99.56%、99.53%、99.54%和99.66%。5个柠檬品种中，共有成分为烯烃类、醇类、醛类和酯类，烯烃类物质相对含量最高，相对含量均超过总峰面积的65%。除萜烯类物质外，醇类和醛类均占较大比例，酯类次之。5个柠檬品种中同时被检测到且相对含量超过1%的物质有D-柠檬烯、β-蒎烯、香叶醇、α-柠檬醛和β-柠檬醛。与前人的研究结果一致<sup>[19-20]</sup>。

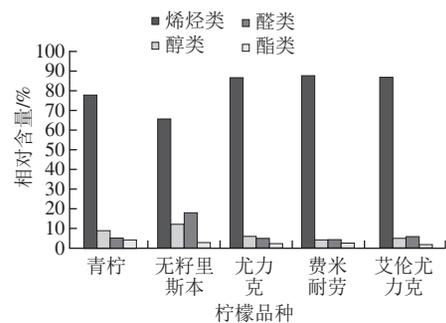


图4 5个柠檬品种果实果皮精油成分种类及相对含量

Fig. 4 Volatile components and their relative contents in 5 lemon cultivars

何朝飞等<sup>[21]</sup>检出柠檬果皮主要香气成分是萜烯、醛类、酯类、醇类和酚类等多种含氧化合物，特征香气成分有D-柠檬烯、β-蒎烯、α-萜品烯、γ-萜品烯、香桉烯、柠檬醛、顺-香叶醇、香叶烯、β-罗勒烯、香叶醇、芳樟醇等，达几十种之多，每种物质对香气的贡献大小不是依据相应含量高低而定，而是取决于香气阈值<sup>[22]</sup>。精油成分的种类和含量会因品种、气候、栽培条件、成熟度不同而有所差异<sup>[23]</sup>。

#### 2.4 不同柠檬品种果皮精油特征香气成分分析比较

##### 2.4.1 烯烃类化合物

烯烃类化合物是柠檬果皮精油挥发性成分中相对含量最高的一类，不同柠檬品种中相对含量呈显著差异（表1）。在青柠、无籽里斯本、尤力克、费米耐劳和艾伦尤力克果实果皮中分别检测出23、22、20、22、20种烯烃类物质，相对含量分别为77.55%、65.79%、86.58%、87.70%和86.69%。烯烃类物质中均以D-柠檬烯相对含量最高（分别为52.38%、58.90%、64.37%、66.31%和63.18%），β-蒎烯相对含量次之（分别为10.09%、1.58%、7.06%、5.69%和7.21%），2种成分在不同柠檬品种果皮中的相对含量均有不同程度差异。α-蒎烯、β-水芹烯、β-月桂烯、萹烯、γ-松油烯、石竹烯、α-香柠檬烯7种物质在5个不同柠檬品种果皮精油中的相对含量均大于0.1%。朱春华等<sup>[24]</sup>报道2个莱檬品种（小莱檬和塔希提）中均以D-柠檬烯含量最高（含量分别为44.51%、39.82%）；γ-萜品烯（含量分别为8.51%、14.39%）、β-蒎烯（含量分别为10.39%、5.53%）次之；

$\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -香叶烯、异松油烯、 $\beta$ -甜没药烯4种物质在3个不同柠檬品种果实精油中检出,含量均大于0.1%且达到极显著水平<sup>[15]</sup>。烯烃类化合物中的异松油烯、 $\alpha$ -甜没药烯、 $\beta$ -甜没药烯等成分虽然相对含量不高,但其对柠檬精油香气成分贡献也比较大<sup>[12]</sup>。 $\beta$ -罗勒烯在柠檬叶片精油中含量较高,但很少在果皮精油中检出,具有草香、花香并伴有橙花油气息的罗勒烯,在小莱檬中检出 $\alpha$ 型和 $\beta$ 型(0.04%、0.27%),本实验在无籽里斯本柠檬果皮精油中检测出特征香气成分 $\beta$ -罗勒烯(0.18%),可能与品种、广东的地理位置以及气候条件有关<sup>[25]</sup>。

#### 2.4.2 醇类化合物

醇类物质是柠檬果皮精油挥发性成分的主要组分,仅次于烯烃类物质。在青柠、无籽里斯本、尤力克、费米耐劳和艾伦尤力克果实果皮中分别检测出14、14、9、10、10种醇类物质,相对含量分别为9.49%、12.71%、6.03%、4.52%和5.16%。芳樟醇、4-松油醇、 $\alpha$ -松油醇、香茅醇、香叶醇、环丙基甲醇和 $\alpha$ -甜没药醇是5个品种的共有成分。青柠果皮精油中的芳樟醇、4-松油醇、 $\alpha$ -松油醇、环丙基甲醇和 $\alpha$ -甜没药醇的相对含量显著高于其他品种( $P < 0.05$ )。薄荷醇和毕橙茄醇为青柠果皮精油在特有的香气成分,且相对含量均超过0.1%。橙花醇、环己甲醇、2-羟基-5-甲基环己醇为无籽里斯本柠檬果皮精油中独有的特征香气成分<sup>[26]</sup>,且相对含量均超过0.7%。

#### 2.4.3 醛类化合物

醛类物质也是柠檬果皮精油挥发性成分的主要组分。在青柠、无籽里斯本、尤力克、费米耐劳和艾伦尤力克柠檬果实果皮精油中均检测出7种醛类物质,相对含量分别为5.90%、18.24%、4.93%、4.55%和5.79%。其中 $\alpha$ -柠檬醛和 $\beta$ -柠檬醛相对含量较高,均超过1.5%;醛类物质对柠檬香气有重要贡献,特别是 $\alpha$ -柠檬醛和 $\beta$ -柠檬醛具有愉悦香气,是柠檬精油特征香气的主要成分<sup>[27]</sup>。

#### 2.4.4 酯类、酮类和酸类化合物

酯类物质虽然相对含量较低,但对柠檬精油香气也有一定的贡献,大多酯类具有特殊的水果香味,是柑橘香气的主要组成部分。在青柠、无籽里斯本、尤力克、费米耐劳和艾伦尤力克柠檬果实果皮精油中供检出5种酯类化合物,相对含量分别为4.65%、2.66%、1.94%、2.77%和1.98%。除4种共同酯类物质外,在无籽里斯本柠檬果皮精油中检测到2-丁烯酸甲酯(0.12%)。

除费米耐劳柠檬外,其他4个柠檬品种均检测到少量香芹酮(0.04%~0.07%)。此外,在青柠中检测出香叶酸(0.06%),在青柠和无籽里斯本柠檬果皮精油中检测到棕榈酸,相对含量分别为0.05%和0.10%。

从5个柠檬品种挥发性成分来看,不同品种之间差异较大,尤力克、艾伦尤力克和费米耐劳主要以烯烃类为主,青柠次之,无籽里斯本柠檬果皮精油中烯烃类物

质显著低于其他品种,但是其醇类和醛类物质显著高于其他品种。果实的香气形成受品种、气候、栽培技术、土壤、成熟度等多种因素的影响<sup>[28-29]</sup>,不同品种果实香气成分存在较大差异,同一品种不同成熟度的果实香气成分也不尽相同<sup>[30]</sup>。

### 3 结论

本研究采用改进型Clevenger装置即在挥发油收集管部位加冷凝装置可显著提高柠檬果皮精油的提取率(增加了63.37%),为柠檬果皮精油的提取及成分分析提供了新方法。

GC-MS分析青柠、无籽里斯本、尤力克、费米耐劳和艾伦尤力克5个柠檬品种果皮精油成分,结果表明共有成分为烯烃类、醇类、醛类和酯类,相对含量均超过总峰面积的65%。烯烃类物质是柠檬果皮精油中的主要挥发性成分,特征香气物质D-柠檬烯相对含量最高, $\beta$ -蒎烯相对含量次之。青柠和无籽里斯本柠檬中烯烃类化合物总相对含量显著低于其他3个品种。无籽里斯本果皮中醇类和醛类化合物相对含量最高(显著高于其他4个品种),青柠次之。而青柠的酯类物质(4.65%)相对含量显著高于其他4个品种。无籽里斯本果皮精油含有 $\beta$ -罗勒烯(0.18%)、橙花醇(3.19%)、环己甲醇(1.65%)、2-羟基-5-甲基环己醇(0.77%)、2-丁烯酸甲酯(0.12%)等多种独有的特征香气成分。不同柠檬品种的精油成分存在差异,这些理论为柠檬果皮的精深加工综合利用提供理论依据。

本研究检出的挥发性物质总量占总峰值的90%以上,最高的达99.66%,尚有少量未鉴定的成分,其中是否存在未知的特征香气成分,以及柠檬果皮精油中键合态香气物质的种类及相对含量与呈香物质相关性及其生物合成途径均有待进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] ALI B, AL-WABEL N A, SHAMS S, et al. Essential oils used in aromatherapy: a systemic review[J]. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 2015, 5(8): 601-611. DOI:10.1016/j.apjtb.2015.05.007.
- [2] BAKKALI F, AVERBECK S, AVERBECK D, et al. Biological effects of essential oils: a review[J]. Food and Chemical Toxicology, 2008, 46(2): 446-475. DOI:10.1016/j.fct.2007.09.106.
- [3] MISHARINA T A, TERENINA M B, KRIKUNOVA N I, et al. Antioxidant properties of lemon essential oils[J]. Oxidation Communications, 2011, 34(1): 146-154.
- [4] CALO J R, CRANDALL P G, O'BRYAN C A, et al. Essential oils as antimicrobials in food systems-a review[J]. Food Control, 2015, 54: 111-119. DOI:10.1016/j.foodcont.2014.12.040.
- [5] SOBRAL M V, XAVIER A L, LIMA T C, et al. Antitumor activity of monoterpenes found in essential oils[J]. The Scientific World Journal, 2014, 2014: 953451. DOI:10.1155/2014/953451.

- [6] NERIO L S, OLIVERO-VERBEL J, STASHENKO E. Repellent activity of essential oils: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(1): 372-378. DOI:10.1016/j.biortech.2009.07.048.
- [7] ROUSEFF R L, PEREZ-CACHO P R, JABALPURWALA F. Historical review of citrus flavor research during the past 100 years[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(18): 8115-8124. DOI:10.1021/jf900112y.
- [8] MacLEOD W D, MCFADDEN W H, BUIGUES N M. Lemon oil analysis. II. gas-liquid chromatography on a temperature-programmed, long, open tubular column[J]. *Journal of Food Science*, 2006, 31(4): 591-594. DOI:10.1111/j.1365-2621.1966.tb01910.x.
- [9] NGUYEN H, CAMPI E M, JACKSON W R, et al. Effect of oxidative deterioration on flavour and aroma components of lemon oil[J]. *Food Chemistry*, 2009, 112(2): 388-393. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.05.090.
- [10] LUND E, BRYAN W L. Composition of lemon oil distilled from commercial mill waste[J]. *Journal of Food Science*, 2006, 41(5): 1194-1197. DOI:10.1111/j.1365-2621.1976.tb14415.x.
- [11] RAO J, McCLEMENTS D J. Impact of lemon oil composition on formation and stability of model food and beverage emulsions[J]. *Food Chemistry*, 2012, 134: 749-757. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.02.174.
- [12] VAIO C D, GRAZIANI G, GASPARI A, et al. Essential oils content and antioxidant properties of peel ethanol extract in 18 lemon cultivars[J]. *Scientia Horticulturae*, 2010, 126(1): 50-55. DOI:10.1016/j.scienta.2010.06.010.
- [13] JAYAPRAKASHA G K, MURTHY K N C, UCKOO R M, et al. Chemical composition of volatile oil from *Citrus limettoides* and their inhibition of colon cancer cell proliferation[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 45: 200-207. DOI:10.1016/j.indcrop.2012.12.020.
- [14] ABOELHADID S M, MAHROUS L N, HASHEM S A, et al. *In vitro* and *in vivo* effect of *Citrus limon* essential oil against sarcoptic mange in rabbits[J]. *Parasitology Research*, 2016, 115(8): 3013-3020. DOI:10.1007/s00436-016-5056-8.
- [15] RAUT J S, KARUPPAYIL S M. A status review on the medicinal properties of essential oils[J]. *Industrial Crops and Products*, 2014, 62: 250-264. DOI:10.1016/j.indcrop.2014.05.055.
- [16] CHEN Y L, WU J J, XU Y J, et al. Effect of second cooling on the chemical components of essential oils from orange peel (*Citrus sinensis*) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(35): 8786-8790. DOI:10.1021/jf501079r.
- [17] 王伟, 马斌, 高剑, 等. 超声波辅助法提取柠檬皮中精油的工艺研究[J]. *广州化工*, 2016, 44(12): 102-104.
- [18] 林洪斌, 曹东, 陈燕, 等. 微波辅助水蒸气法提取柠檬精油工艺研究[J]. *中国酿造*, 2015, 34(3): 76-79.
- [19] 朱春华, 李进学, 高俊燕, 等. GC-MS分析柠檬不同品种果皮精油成分[J]. *现代食品科技*, 2012, 28(9): 1223-1227.
- [20] FEDERICA S, CLARA C, ROSARIA C, et al. Volatile fraction composition and biological activity of lemon oil (*Citrus limon* L. Burm.): comparative study of oils extracted from conventionally grown and biological fruits[J]. *Journal of Essential Oil Research*, 2012, 24(2): 187-193. DOI:10.1080/10412905.2012.659518.
- [21] 何朝飞, 冉玥, 曾林芳, 等. 柠檬果皮香气成分的GC-MS分析[J]. *食品科学*, 2013, 34(6): 175-179.
- [22] CHIDA M, YAMASHITA K, IZUMIYA Y, et al. Aroma impact compounds in three citrus, oils: cross-matching test and correspondence analysis approach[J]. *Journal of Food Science*, 2006, 71(1): S54-S58. DOI:10.1111/j.1365-2621.2006.tb12406.x.
- [23] HOSNI K, ZAHED N, CHRIF R, et al. Composition of peel essential oils from four selected Tunisian *Citrus* species: evidence for the genotypic influence[J]. *Food Chemistry*, 2010, 123(4): 1098-1104. DOI:10.1016/j.foodchem.2010.05.068.
- [24] 朱春华, 高俊燕, 李进学, 等. 柠檬和莱檬果皮精油挥发性成分分析[J]. *天然产物研究与开发*, 2012, 24(11): 1565-1570.
- [25] CHENG H, QIN Z H, GUO X F, et al. Geographical origin identification of propolis using GC-MS and electronic nose combined with principal component analysis[J]. *Food Research International*, 2013, 51(2): 813-822. DOI:10.1016/j.foodres.2013.01.053.
- [26] ARGYROPOULOS D, MÜLLER J. Changes of essential oil content and composition during convective drying of lemon balm (*Melissa officinalis* L.) [J]. *Industrial Crops and Products*, 2014, 52: 118-124. DOI:10.1016/j.indcrop.2013.10.020.
- [27] MEHL F, MARTI G, BOCCARD J, et al. Differentiation of lemon essential oil based on volatile and non-volatile fractions with various analytical techniques: a metabolomic approach[J]. *Food Chemistry*, 2014, 143(2): 325-335. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.07.125.
- [28] POIANA M, GERALDINA A, DONATELLA A, et al. Alcoholic extracts composition from lemon fruits of the Amalfi-Sorrento Peninsula[J]. *Journal of Essential Oil Research*, 2006, 18(4): 432-437. DOI:10.1080/10412905.2006.9699133.
- [29] LOTA M L, SERRA D D R, TOMI F, et al. Chemical variability of peel and leaf essential oils of mandarins from *Citrus reticulata*, Blanco[J]. *Biochemical Systematics and Ecology*, 2000, 28(1): 61-78. DOI:10.1016/S0305-1978(99)00036-8.
- [30] SCHIPILLITI L, DUGO P, BONACCORSI I, et al. Authenticity control on lemon essential oils employing gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS) [J]. *Food Chemistry*, 2012, 131(4): 1523-1530. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.09.119.