

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2018.01.001

文章编号:2095-6002(2018)01-0001-10

引用格式:陈峰,孙浩,倪辉,等.柚子精油提取、成分、贮藏及应用研究进展[J].食品科学技术学报,2018,36(1):1-10.



CHEN Feng, SUN Hao, NI Hui, et al. Pummelo essential oil: extraction, volatiles, storage, and application[J]. Journal of Food Science and Technology, 2018,36(1):1-10.

柚子精油提取、成分、贮藏及应用研究进展

陈峰^{1,2}, 孙浩¹, 倪辉^{1,3,4}, 洪鹏¹, 李丽君^{1,3,4},
杨远帆^{1,3,4}, 姜泽东^{1,3,4}

(1.集美大学食品与生物工程学院,福建厦门 361021;

2.美国克莱姆森大学食品营养与包装科学系,美国克莱姆森 29634;

3.福建省高校食品微生物与酶工程技术研究中心,福建厦门 361021;

4.厦门市食品与生物工程技术研究中心,福建厦门 361021)

摘要:柚子是柑橘属植物的重要成员之一,其果皮的油包层含有丰富的芳香类成分,可通过冷磨法、水蒸馏法、同时蒸馏萃取(SDE)法、溶剂辅助萃取法(SAFE)以及超临界二氧化碳萃取法(SFE-CO₂)等制备得到精油产品,其中冷磨法制备的精油香味最接近原柚皮香味。相关研究已经采用感官评价、气相色谱(GC)、气相色谱质谱联用(GC-MS)、气相色谱嗅闻仪联用(GC-O)、电子鼻(E-Nose)等方法分析了柚皮精油的成分,而高分辨率的质谱(HRMS)、气相色谱-飞行时间质谱(GC-TOF-MS)等方法在柚皮精油分析中较少。柚皮精油以萜烯类化合物为主,同时也存在着醇类、醛类、酯类等其他成分,其中月桂烯在柚皮精油中的含量显著高于其他柑橘类水果。不同品种柚子精油的香味特征及香气成分具有一定的差异,琯溪蜜柚精油以清香、柠檬和果香为主,梁平柚精油以花香为主,沙田柚精油以薄荷味为主。贮藏温度、光照及氧气会引起精油中挥发性成分的变化,其中紫外线对精油风味影响最大,是精油香味和成分不可逆变质的重要原因。柚皮精油在医药、食品添加剂以及化妆品行业应用非常广泛,对柚皮精油的进一步研究具有重要意义。

关键词:柚子;精油;提取;成分;贮藏;香味;应用

中图分类号: TS201.2; TS202.3; TS255.1

文献标志码: A

柑橘类水果主要包括橘子、柠檬、橙子和柚子等,其中柚子(*Citrus maxima*)属于亚热带常绿乔木果树,芸香科柑橘属原生柑橘亚科柚类^[1-2];沙田柚、琯溪蜜柚、文旦柚等品种大面积栽培种植,产生了显著的产业经济价值。近年,柚子加工业得到了快速发展,果肉用于生产饮料、罐头、酒等食品,柚皮、果渣等副产物可加工成果胶、色素、精油等^[3-4]。

柚子属于典型的柑橘类水果,其果皮(占柚子鲜重40%左右)含有丰富的芳香油脂^[5-6]。柚子类

芳香油脂主要存在于外果皮中(即油胞层),可占到果皮湿重的1%~3%^[7],其气味芳香宜人^[8],可通过蒸馏法、浸提法、冷榨法及超临界萃取法等方法提取制备芳香精油(essential oils)或香精油^[4,9]。

柑橘类精油是全球最重要的香原料,柚皮精油是一种重要的柑橘类精油。柚皮精油目前的提取方法主要包括冷磨法、水蒸馏法、同时蒸馏萃取法、溶剂辅助萃取法以及超临界二氧化碳法;分析方法主要有气相色谱仪、气相色谱质谱联用仪、二维气相色谱、气相色谱嗅闻仪联用法和电子鼻法,其中气质联

收稿日期:2017-05-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31271914);北京工商大学食品质量与安全北京实验室开放课题(201605)。

作者简介:陈峰,男,教授,博士生导师,主要从事食品风味营养与质量安全控制方面的研究。

用仪中还可应用高分辨质谱、飞行时间质谱等;提取工艺和贮藏工艺对柚皮精油香味特征有明显影响,冷磨法制备的精油最接近天然香味,贮藏条件中紫外线对精油风味影响最大,且对风味改变不可逆。柚皮精油作为天然香料和抗氧化剂广泛应用于食品、药品和化妆品等行业中。柚皮精油具有广泛的应用价值,深入研究柚皮精油对该精油的进一步开发利用具有重要意义。

1 柚子精油提取方法研究

目前,制备柚皮精油的工艺有冷磨法、水蒸馏法、同时蒸馏萃取法(SDE)和溶剂辅助萃取法以及超临界萃取法^[10]。冷磨法不仅常见而且制备的精油香味纯正、成本较低^[11]。水蒸馏法是利用水沸腾蒸汽将挥发性成分蒸出后冷凝收集,该方法操作简单,但存在香味体系改变和失真等问题^[12]。此外,微波和超声波等辅助萃取得率高,但溶剂和色素残留等问题较难解决^[13]。近年来,一些学者利用超临界二氧化碳在不同压强和温度提取制备不同质量的精油,虽然制备精油的得率高,但精油黏稠、颜色深^[14-16],见表 1。

柑橘属精油提取率主要取决于果皮的品种、厚薄、油泡的多少及油泡的含油量。果皮的破碎度对出油率有较大的影响,一般情况破碎度越高,精油越易蒸出。龚盛昭等^[13]用微波辅助法制备了精油,分析了微波功率和处理时间等条件对精油得率的影响;赵文红等^[12]用水蒸馏法研究了新鲜度、提取时间、破碎度和添加剂对精油得率的影响,得出干果皮、适当的破碎和添加一定的辅助试剂有助于精油的提取;谢功均等^[17]研究了 SDE 法制备的精油,得出蒸馏时间 4 h、料液比 1:20、浸泡时间 6 h、破碎度 20 目时,柚皮精油的得率最高,达 1.8%;黎松强等^[18]通过正交试验优化得到的水蒸馏法制备柚皮精油的工艺条件是:提取温度 95~100℃、提取时间 120 min、粒度为 1 cm×1 cm。

Sun 等^[19]通过 6 种不同制备工艺进行了柚皮精油的提取,研究表明,SDE 法和水蒸馏法制备的精油为透明,冷磨法制备的精油澄清度次之,超声波辅助萃取法和微波辅助萃取法制备的精油澄清度更低,超临界二氧化碳的最差;在精油气味当中,冷磨法制备的精油气味好感度最强,以清香、果香和柚香为主,且最接近原始柚皮的香味;辅助萃取法制备的

精油气味接近柚皮香味,但略有淡酸味;SDE 法和水蒸馏法制备的精油有强烈的脂香,并伴有一定的煮熟柚子的气味;超临界二氧化碳法制备的精油以花香、柚香为主,伴有一定的麝香气味(表 2)。

表 1 柚子精油提取工艺优缺点比较
Tab. 1 Comparison of advantage and disadvantage of procedures for extracting pummelo essential oils

制备工艺	主要优点	主要缺点
冷磨法	香味纯正、成分较低	得率低
水蒸馏法	颜色透明、适合大规模生产	香味变差
辅助萃取法	得率较高、制备速度快	溶剂残留、色素残留
超临界萃取法	低碳、环保,得率高	成本高、色素残留

表 2 几种不同制备工艺柚子精油的感官特征
Tab. 2 Sensory characteristics of pummelo essential oils extracted by different procedures

制备工艺	气味综合评价	气味主要特征
冷磨法	好感度最强	清香、果香和柚香味
超声波/微波	接近柚皮香味	略有淡酸味
SDE/水蒸馏	好感度一般	过熟味
SFE	好感度较好	花香、柚香伴有麝香

通过大量的文献查找以及实验发现,不同工艺制备的柚皮精油成分及浓度接近,均含有 d-柠檬烯(61.7%~73.4%)、β-月桂烯(16.4%~28.2%)、β-蒎烯(0.3%~1.5%)、大根香叶烯(0.3%~1.4%)、原柚酮(0.1%~1.3%)、α-蒎烯(0.1%~0.4%)和沉香醇(0.2%~0.3%)等芳香性风味物质。其中冷磨法、超声波辅助萃取法、微波辅助萃取法和超临界二氧化碳法制备的精油中含有较高的橙皮油内酯(1.6%~1.9%)。如果将不同工艺制备的精油按化学成分分类发现,萜烯类化合物是各精油最主要的成分,高达 92.1% 以上。此外,冷磨法、SDE 法、微波辅助萃取法和超声波辅助萃取法制备的精油中醛类化合物(1.0%~1.4%)相对含量较高,水蒸馏法、SDE 法制备的精油中醇类化合物(1.4%~2.4%)相对含量高,水蒸馏法、微波辅助萃取法和超声波辅助萃取法制备的精油中酮类化合物(0.9%~1.5%)相对含量较其他工艺制备的精油高,超临界二氧化碳法、微波辅助萃取法和超声波辅助萃取法制备的精油中酸类化合物(0.4%~0.6%)相对含量较其他工艺制备的精油高(表 3)。

表 3 不同工艺制备的琯溪蜜柚精油的主要成分及含量

Tab. 3 Main compounds and concentration of pummelo essential oils extracted by different procedures $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$						
成分	提取工艺					
	冷磨法	水蒸馏法	微波辅助	超声波辅助	SDE	超临界法
α -蒎烯	1 728	2 340	1 448	1 237	813	390
桉烯	2 349	1 769	1 349	1 259	763	177
β -蒎烯	7 129	5 213	2 881	2 588	2 285	1 370
β -月桂烯	230 400	216 000	180 000	158 400	129 600	86 400
辛醛	656	343	nd	nd	276	46
α -水芹烯	178	215	153	142	96	nd
d-柠檬烯	488 880	464 436	497 028	464 436	374 808	301 476
Z- β -罗勒烯	157	nd	nd	nd	108	nd
E- β -罗勒烯	5951	127	60	54	121	45
辛醇	13	335	26	65	164	nd
氧化沉香醇	15	567	18	21	17 812	1 927
萜品油烯	90	135	47	45	1546	87
沉香醇	2 622	1 916	2 553	2 488	4 482	4 427
壬醛	97	nd	114	110	31	nd
p-薄荷-2,8 烯醇	nd	nd	nd	nd	nd	248
E-氧化柠檬烯	49	110	101	95	259	2 189
Z-氧化柠檬烯	24	140	169	146	163	60
香茅醛	158	77	212	213	77	1732
壬醇	26	111	57	51	68	nd
4-萜品油醇	33	106	28	32	233	484
α -萜品油醇	586	767	719	712	934	1 808
癸醛	1 636	1 977	1 595	1 503	1 074	91
薄荷醇	149	nd	356	331	nd	174
香芹醇	105	263	258	274	333	950
橙花醇	142	2 030	674	633	1 491	287
香芹醇	2 070	nd	nd	nd	nd	nd
橙花醛	3 693	1 350	2 741	2 948	2 865	447
香芹酮	13	231	39	41	125	379
香叶醇	114	2 556	542	505	1 856	316
柠檬醛	8 678	5 118	9 373	9 364	5 998	262
紫苏醛	290	190	455	472	406	207
吡啶	315	nd	190	215	215	nd
榄香烯	2294	613	513	530	811	1002
橙花醇乙酸酯	207	190	277	255	200	434
古巴烯	nd	604	149	157	257	464
乙酸香叶酯	510	473	497	423	450	480
己酸-3-己烯酯	42	83	68	39	43	nd
β -榄香烯	91	nd	nd	nd	157	174
十二醛	177	344	nd	nd	nd	nd
石竹烯	845	745	351	271	671	2832
γ -榄香烯	199	166	nd	nd	108	nd
α -蛇麻烯	140	152	77	59	114	482
十二烯醛	288	365	238	208	204	nd
大根香叶烯 D	11 658	5 688	2 327	3 246	6 293	8 131
β -毕澄茄烯	nd	149	nd	nd	nd	nd
瓦伦烯	nd	689	128	nd	nd	1 080
牛儿烯	1 176	530	174	265	538	298
α -衣兰油烯	141	nd	nd	nd	141	nd
法尼烯	157	323	nd	nd	199	nd
δ -炭烯	nd	190	nd	nd	224	nd
大根香叶烯 B	431	621	149	182	505	nd
橙花叔醇	538	5 189	900	728	435	3 136
臭根醇	nd	2169	679	861	729	232
法尼醇	252	13 420	3 580	2 945	548	2 227
圆柚酮	504	14 315	9 008	9 048	257	15 537
甲基-十六酸盐	nd	nd	224	166	nd	1 929
总量	778 732	756 178	722 682	667 926	562 459	445 798

nd:未检测到。

2 柚子精油分析方法研究

目前,精油分析方法主要有感官评价和仪器分析法。分析仪器包括气相色谱(GC)、气相色谱质谱联用(GC-MS)、二维气相色谱质谱联用(GC×GC-MS)、气相色谱嗅闻仪联用(GC-O)和电子鼻等,其中,气质联用仪中的质谱还有高分辨质谱(GC-HRMS)、飞行时间质谱(GC-Q-TOF-MS)等。感官评价是风味评价的一般性手段,主要用于评价精油的风味轮廓和风味特征^[20]。嗅闻仪连

接气相色谱则可对化合物单体进行嗅闻^[21-22],电子鼻可以连续监测特定位置(物品)的气味状况^[23]。

表4概述了近期柑橘类精油风味研究方法及主要结果。目前,相关研究主要运用GC-MS定性定量精油中单体性质和浓度,GC-O用于嗅闻精油中各个单体的感官特征,而较新的具有高分辨率的气相飞行时间质谱GC-TOF-MS、二维气相色谱等方法尚没有在柚子精油分析中使用,或许可以期待这些新技术的使用能够发现更多的特征风味。

表4 近期柑橘类精油风味研究方法及主要结果
Tab.4 Latest research methods and progress for citrus essential oils

研究时间	作者	研究手段	研究结果
2003	Tu 等 ^[24]	GC-MS/GC-O	柠檬烯、月桂烯为主
2011	施迎春 ^[7]	GC-MS/GC-O	丁酸乙酯和沉香醇在贮藏后香味值变化比较大
2011	Omori 等 ^[25]	GC-MS/GC-O	49 种挥发性成分和 22 种主要香味成分
2011	Schipilliti 等 ^[26]	同位素质谱法	测得一些以前未发现的成分
2012	Liu 等 ^[27]	GC-O	月桂烯和沉香醇的氧化物是 mangshanyegan 的特征香气成分
2012	Cheong 等 ^[28]	GC-MS	环境会造成精油成分的不同
2014	Sun 等 ^[29]	GC-MS	紫外光是引起精油香味变化的主要原因
2014	Sun 等 ^[19]	感官评价	不同制备工艺获得的精油香味存在一定差异
2016	洪鹏 ^[30]	GC-MS/GC-O/感官评价	紫外线和空气是改变醛类成分并导致馆溪蜜柚精油风味变化的主要原因

3 柚子精油挥发性成分及气味研究

柚子精油与其他柑橘属的精油成分具有一定的相似性,且最主要的萜烯类化合物^[31-33],按结构主要包括4类。

1)萜烯类化合物及其衍生物。萜烯类化合物是柚皮精油,也是柑橘精油的最主要成分,占到总含量的90%以上,同时精油中还存在种类较多的萜烯类化合物的衍生物(如萜烯类氧化物、萜烯醇类、萜烯醛类、萜烯脂类等),这些成分在精油中的含量虽然不高,但由于其香味阈值非常低导致这些成分对整体风味有较大影响,很多醛类成分也被认为是一些精油中的特征性风味成分。如Liu等^[27]报道的癸醛是尤力克柠檬等精油中特征风味成分;Tu等^[34]报道香茅醛是臭橙(*Citrus sphaerocarpa*)精油的特征性香味成分,虽然其含量仅为0.005%~0.05%;Song等^[35]报道辛醛是 daidai (*Citrus aurantium* L. var. *cyathifera* Y. Tanaka)精油的特征性

风味成分。

2)芳香族化合物。芳香族化合物在柑橘属精油中的含量仅次于萜烯类化合物,主要包括:苯乙醇、肉桂醇、肉桂酸、香兰素等。

3)脂肪族化合物。主要是乙酸乙酯、月桂醛等^[36],在精油中有重要的呈香作用。

4)其他类化合物。Minh等^[37]对比分析发现,柑橘属果皮精油挥发性成分主要以柠檬烯和月桂烯为主;Omori等^[25]从有机溶剂萃取的Jabara柑橘精油中共鉴定49种挥发性成分和22种主要香味成分;Schipilliti等^[26]利用同位素质谱法测定了柠檬精油中的同分异构体;Cheong等^[28]通过对 calamansi(柑橘属水果)研究,得出了地域对精油成分的影响。

除了精油的成分鉴定,大部分柑橘属精油成分的香型已被定型。Chisholm等^[38]经过对Blanco(柑橘属水果)香味成分的研究,定性其中37种成分的香味特征;Chisholm等^[39]通过对柠檬精油的分析,发现大多数成分都具有绿色清香、草香和花香这一

结论;Liu 等^[27]通过研究几种柑橘类水果精油,定性和描述了近 30 种挥发性成分的香气特征。表 5 概述了各类柑橘水果精油香味特征的区别,其中柚子中柠檬烯的含量比其他柑橘类水果低,但月桂烯的含量稍高;此外,柚皮精油中花香味成分含量明显偏高,比如梁平柚精油的法尼烯,越南柚和琯溪蜜柚精油的月桂烯含量都偏高。

表 5 几种柑橘类水果精油香味特征的区别

Tab. 5 Different aroma characteristics of citrus essential oils

作者	品种	特征香味成分	特征香味
洪鹏 ^[30]	琯溪蜜柚	月桂烯、癸醛	果香味、清香味
洪鹏 ^[30]	梁平柚	法尼醇	花香味
洪鹏 ^[30]	沙田柚	香芹醇	薄荷味
Liu 等 ^[27]	mangshanyegan	月桂烯、沉香醇 的氧化物	花香味
Minh 等 ^[37]	越南柚	柠檬烯、月桂烯	清香味
Omori 等 ^[25]	Jabara	月桂烯	花香、清香
Nguyen 等 ^[40]	sphaerocarpa	香茅醛	清新
Song 等 ^[35]	daidai	柠檬醛、香叶醇、 辛醛等	清香味

相关研究表明,不同品种的柚子精油的香味特征及香气成分都具有一定的差异。表 6 列举了我国 3 个主要柚类风味特征的区别,琯溪蜜柚精油以清香、柠檬和果香为主,梁平柚精油以花香为主,沙田柚精油以薄荷味为主。表 7 是有关不同柚子品种精油的主要香味成分^[25, 37, 41-43],3 种柚子精油主要挥发性成分均为 d-柠檬烯和 β-月桂烯,但组成和浓度不同。琯溪蜜柚精油中 β-月桂烯、沉香醇以及醛类物质浓度更高,沙田柚和梁平柚精油中 d-柠檬烯浓度更高。

表 6 我国主要柚类的特征性风味

Tab. 6 Characteristic flavor of main pummelo varieties of China

精油	甜味	薄荷味	清香	柠檬	花香	果香
琯溪蜜柚	2.2 b	3.5 b	8.5 a	9.2 a	4.6 b	8.8 a
梁平柚	2.6 a	3.7 b	5.1 b	7.6 b	8.5 a	4.5 b
沙田柚	1.9 b	8.2 a	6.6 b	6.5 b	3.3 c	3.9 b

不同字母在同一列代表两个数据之间具有显著性差异。

4 储藏条件对柚子精油的影响研究

相关研究结果表明,不同的贮藏条件(如保藏

表 7 我国主要柚类精油的挥发性成分含量

Tab. 7 Volatile constituent of essential oils extracted from Chinese pummelos

成分	保留 指数	ρ(精油)/(μg·mL ⁻¹)		
		琯溪	沙田	梁坪
α-蒎烯	934	2 014	4 406	3 998
桉烯	974	2 745	3 215	2 318
β-蒎烯	977	5 741	6 743	3 279
β-月桂烯	992	207 255	15 125	13 859
α-水芹烯	1 005	296	nd	nd
辛醛	1 006	816	296	54
乙酸己酯	1 022	146	96	66
d-柠檬烯	1 030	476 150	709 741	741 595
Z-β-罗勒烯	1 043	141	477	76
β-水芹烯	1 044	nd	57	352
E-β-罗勒烯	1 048	6 540	1 686	2 107
蒎品油烯	1 090	125	nd	nd
沉香醇	1 102	3 101	1 520	1 194
壬醛	1 105	128	nd	nd
Z-氧化柠檬烯	1 136	128	nd	nd
E-氧化柠檬烯	1 141	79	nd	nd
香茅醛	1 155	130	103	90
α-松油醇	1 193	489	489	361
癸醛	1 207	2 057	128	63
E-香芹醇	1 221	87	887	nd
紫苏醛	1 223	269	nd	nd
橙花醇	1 230	93	nd	nd
Z-香芹醇	1 233	140	nd	nd
橙花醛	1 243	8 629	3 349	815
香叶醛	1 273	10 496	55	3 377
呋喃	1 296	292	nd	nd
榄香烯	1 341	2 120	nd	nd
异蒲勒醇	1 347	nd	287	81
乙酸橙花酯	1 366	184	138	106
α-古巴烯	1 380	84	nd	nd
乙酸香叶酯	1 386	440	405	143
月桂醛	1 410	217	nd	nd
E-石竹烯	1 425	692	nd	nd
β-蒎烯茄烯	1 434	690	355	nd
法尼烯	1 438	183	nd	nd
α-丁香烯	1 459	128	nd	nd
十二烯醛	1 468	346	nd	nd
香橙烯	1 471	nd	59	69
大根香叶烯	1 487	10 795	nd	1 893
巴伦西亚橘烯	1 499	491	212	nd
双环杜鹃烯	1 502	1 081	nd	nd
α-衣兰油烯	1 505	126	nd	nd
d-橙花叔醇	1 560	nd	1 842	99
橙花叔醇	1 567	216	nd	nd
Z,Z-法尼醇	1 726	258	nd	1763
圆柚酮	1 815	497	198	965

nd:未检测到。

时间、环境温度、光照及氧气)会引起精油中挥发性成分的巨大变化,从而对精油风味、品质造成不可逆的影响。比如精油中的萜烯类化合物容易被氧化,是精油变质的重要原因之一^[44]。Njoroge 等^[45]研究表明,不同温度和贮藏时间对柠檬烯、 β -月桂烯、 α -蒎烯和萜品油烯等成分的影响不一样,如 20℃ 下贮藏 12 个月后柠檬烯显著下降,而 p-伞花烃和一些萜烯醇则增加。Lan-phi 等^[32]研究发现,柠檬精油在有氧条件下 α -蒎烯、 β -蒎烯和 γ -萜品油烯的氧化加速,导致氧化物成分浓度增高,从而影响风味。另外,Nguyen 等^[40]还发现,柠檬醛在氧气存在时容易异构化,而柠檬烯会降解成柠檬烯氧化物、香芹酮等成分。Kashiwagi 等^[46]研究发现,贮藏时间越长,单

萜类成分下降越显著,而 p-伞花烃和醇类浓度会增加。

有些学者对精油变化的过程进行了更精细研究,如 Sun 等^[29]研究发现,柚皮精油在紫外线存在的条件下变化速度非常快,且对风味的改变最为明显。洪鹏^[30]发现,如果精油保藏时周围有紫外线因素,可以引起柚皮精油的风味和挥发性成分发生变化,风味特征也会改变成不受欢迎的风味,强烈油脂酸败味等来自于萜烯类氧化的衍生物。此外,进一步研究发现,柠檬醛在有氧和光照条件下可以通过 4 条代谢途径发生降解,最终生成环柠檬醛、香叶酸和橙花酸等物质,该过程遵循着自由基的反应机理(图 1)。

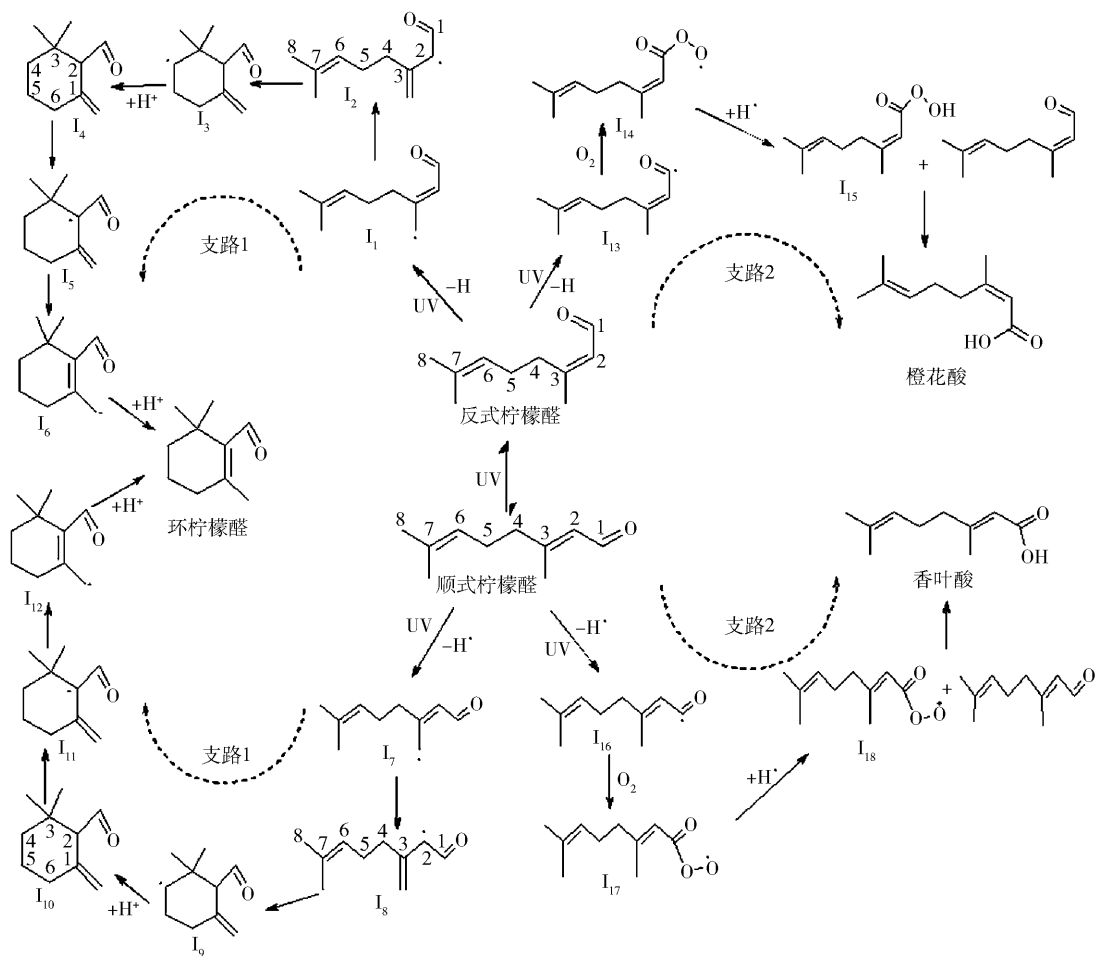


图 1 柠檬醛有氧降解代谢途径

Fig. 1 Degradation pathway of citral induced by oxygen

5 柚子精油应用研究

柚皮精油在饮料、啤酒、糕点、糖果、饼干、点心和冰淇淋等食品加工领域应用广泛并且技术已经成

熟^[40]。此外,相关研究表明,柚皮精油还可以抗菌消炎^[47]和去除自由基^[48],配合薰衣草使用还可淡化妊娠纹及症痕^[49],在食品、药品和化妆品中有着广泛的应用前景^[47, 50]。

1) 在杀虫抗菌方面的应用。柚皮精油中含有

大量的沉香醇、香叶醇等,一些学者研究发现,沉香醇、香叶醇对根瘤线虫幼虫有明显的杀害作用,如由4%~7%的柠檬烯,3.5%左右的表面活性剂组成的配方,可杀灭各种小害虫(如蚊子、臭虫等)。柚皮精油的主要成分由柠檬烯和月桂烯构成,因此该配方也是一种高效、低毒、多功能的卫生消毒杀虫剂^[51]。

柠檬烯还具有良好的抑菌作用^[49]。Singh等^[52]研究了 *sinensis* 精油和精油中柠檬烯的抗氧化性、抗真菌性和抗毒性,结果表明,该精油具有良好的广谱抗菌性,可强烈地抑制黄曲霉素的产生,并具有良好的抗毒性能^[52]。李悦等^[53]研究了葡萄柚精油对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、黑曲霉和酵母菌的抑菌性,结果表明,该精油对除金黄色葡萄球菌外其他细菌都有明显的抑制作用,在空气中的抑菌率也可达50%。此外,柚皮精油中柠檬醛和辛醛含量接近1%^[54],贾雷等^[54]发现柠檬醛和辛醛对霉菌的抑菌效果非常好。还有些研究表明,柚皮精油对仓库中霉菌有很好的抑制作用,能防止马铃薯产生萌芽等^[55]。

2)在医学方面的应用。柚皮精油在医学方面也有一定用途。柚皮精油具有清新、镇静效果及治疗肠胃的功效,能溶解胆结石、抗菌消炎和去除自由基^[47]。此外还有祛痰、止咳、平喘作用,是治疗老年慢性咳嗽及虚寒性生痰喘的佳品。

3)在食品工业中的应用。柚皮精油在食品工业中有重要用途,其主要原理基于它的抑菌性和增香性。du Plooy等^[56]研究发现,一些萜烯类化合物对青霉菌等具有很好的抑制作用,并且还发现果蔬在精油的保护下,水分丧失显著减少。有研究表明,经过精油熏蒸的仓库产品会有更好的保藏效果。

柚皮精油除了具有延长食品类产品的货架寿命作用之外,还可以作为天然香料添加到食品中。如作为天然香精加入柚子饮料使柚子果汁香味更浓,添加到柚子果酒中使酒具有更浓的柚子味道,还可以添加到巧克力、汽水等饮品中为这些食品赋予天然的柚子香气,同时也避免了人工香精带来的潜在食品安全问题^[57]。

6 展 望

柑橘类精油是全球最重要的香料之一,提取方法主要包括冷磨法、水蒸馏法、同时蒸馏萃取法、溶剂辅助萃取法以及超临界二氧化碳法;分析方法主

要有气相色谱法、气相色谱质谱联用法、二维气相色谱、气相色谱嗅闻仪联用法和电子鼻法;提取工艺和贮藏工艺对柚皮精油香味特征有明显影响,冷磨法制备的精油最接近天然香味,贮藏条件中紫外线对精油风味影响最大,且对风味改变不可逆。柚皮精油可作为天然香料和抗氧化剂广泛应用于食品、药品和化妆品等行业中。

本文综述了柚皮精油产品的提取方法、分析方法、影响因素以及应用范围,希望为继续研究精油保藏方式等提供综合性判断,为生产更好的精油产品提供研究文献依据。今后,主要的研究方向包括:精油主要降解成分代谢途径的解析,精油主要风味成分的解析及风味特征分析,精油在不同应用领域中二次加工产品的智能设计等方面。

参考文献:

- [1] LI Y Z, CHENG Y J, YI H L, et al. Genetic diversity in mandarin landraces and wild mandarins from China based on nuclear and chloroplast simple sequence repeat markers [J]. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 2006, 81(3): 371–378.
- [2] LI Y Z, CHENG Y J, TAO N G, et al. Phylogenetic analysis of mandarin landraces, wild mandarins, and related species in China using nuclear LEAFY second intron and plastid trnL-trnF sequence [J]. *J Am Soc Hort Sci*, 2007, 132(6): 796–806.
- [3] 周尽花. 水果废弃物中活性成分的提取分离及活性研究[D]. 长沙:中南大学, 2007.
- [4] 于文峰. 琯溪蜜柚皮中精油提取及色素分离工艺研究[D]. 无锡:江南大学, 2011.
- [5] 徐泽敏, 殷涌光. 柚皮的综合利用[J]. *食品研究与开发*, 2007, 28(1): 176–178.
XU Z M, YIN Y G. Comprehensive utilization of the pomelo peel [J]. *Food Research and Development*, 2007, 28(1): 176–178.
- [6] ESPINA L, SOMOLINOS M, LOR N S, et al. Chemical composition of commercial citrus fruit essential oils and evaluation of their antimicrobial activity acting alone or in combined processes [J]. *Food Control*, 2011, 22(6): 896–902.
- [7] 施迎春. 葡萄柚精油的提取、浓缩及化学成分分析的研究[D]. 南京:南京农业大学, 2011.
- [8] KHADRI A, SERRALHEIRO M L M, NOGUEIRA J M F, et al. Antioxidant and antiacetylcholinesterase activities of essential oils from *Cymbopogon schoenanthus* L. Spreng. determination of chemical composition by GC-mass spectrometry and ¹³C NMR [J]. *Food Chemistry*, 2008, 109(3): 630–637.

- [9] ROUSEFF R L, RUIZ PEREZ-CACHO P, JABALPUR-WALA F. Historical review of citrus flavor research during the past 100 years[J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(18): 8115–8124.
- [10] 蔡基智, 林杰. 植物精油提取新技术的研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2012, 20(1): 14–16.
CAI J Z, LIN J. Research development of the new extraction techniques of plant essential oil[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2012, 20(1): 14–16.
- [11] MITIKU S, SAWAMURA M, ITOH T, et al. Volatile components of peel cold - pressed oils of two cultivars of sweet orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) from Ethiopia[J]. Flavour Frag J, 2000, 15(4): 240–244.
- [12] 赵文红, 赵翔, 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): 42–44.
ZHAO W H, ZHAO X, BAI W D, et al. Extraction of the essential oils from citrus peels by steam distillation[J]. Modern Food Science and Technology, 2007, 23(9): 42–44.
- [13] 龚盛昭, 程江, 杨卓如. 微波辅助提取柚皮精油的研究[J]. 林产化学与工业, 2005(4): 67–70.
GONG S Z, CHENG J, YANG Z R. Microwave - assisted extraction of essential oil from citrus grand is peel[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2005(4): 67–70.
- [14] DANIELSKI L, BRUNNER G, SCHW NKE C, et al. Deterpenation of mandarin (*Citrus reticulata*) peel oils by means of countercurrent multistage extraction and adsorption/desorption with supercritical CO₂ [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2008, 44(3): 315–324.
- [15] ALLAWZI M, AL-OTOOM A, ALLABOUN H, et al. CO₂ supercritical fluid extraction of Jordanian oil shale utilizing different co-solvents [J]. Fuel Process Technol, 2011, 92(10): 2016–2023.
- [16] SUN M, TEMELLI F. Supercritical carbon dioxide extraction of carotenoids from carrot using canola oil as a continuous co-solvent[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2006, 37(3): 397–408.
- [17] 谢功昀, 陈发河, 吴光斌. 同时蒸馏萃取法提取柚皮油的研究[J]. 香料香精化妆品, 2008(2): 17–20.
XIE G J, CHEN F H, WU G B. Study on extracting technology of simultaneous distillation extraction of pomelo peel oil [J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2008(2): 17–20.
- [18] 黎松强, 林穗云, 吴馥萍. 改革蒸馏装置提取柚皮精油工艺研究[J]. 食品科技, 2009(8): 190–192.
LI S Q, LIN S Y, WU F P. Study on reform the installation for the technology of extraction in the pomelo peel essential oil by the water vapor distillation[J]. Food Science and Technology, 2009(8): 190–197.
- [19] SUN H, NI H, YANG Y, et al. Sensory evaluation and gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) analysis of the volatile extracts of pummelo (*Citrus maxima*) peel[J]. Flavour Frag J, 2014, 29(29): 305–314.
- [20] 赵镭, 刘文, 汪厚银. 食品感官评价指标体系建立的一般原则与方法[J]. 中国食品学报, 2008, 8(3): 121–124.
ZHAO L, LIU W, WANG H Y. General principles and methods for establishing food sensory evaluation index system[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2008, 8(3): 121–124.
- [21] 张青, 王锡昌, 刘源. GC-O 法在食品风味分析中的应用[J]. 食品科学, 2009, 30(3): 284–287.
ZHANG Q, WANG X C, LIU Y. Applications of gas chromatography-olfactometry (GC-O) in food flavor analysis[J]. Food Science, 2009, 30(3): 284–287.
- [22] 叶国注, 何群仙, 李楚芳, 等. GC-O 检测技术应用研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(4): 154–160.
YE G Z, HE Q X, LI C F, et al. Research progress on the application of GC-O detection technology[J]. Food and Fermentation Industries, 2010, 36(4): 154–160.
- [23] 刘亨利, 胡国清. 电子鼻的应用综述[J]. 传感器世界, 2007(8): 6–10.
LIU T L, HU G Q. Summary of the electronic nose applications [J]. Sensor World, 2007(8): 6–10.
- [24] TU N T M, ONISHI Y, CHOI H S, et al. Characteristic odour components of *Citrus* Sp. (*Kiyookadaidai*) cold-pressed peel oil [J]. Flavour Frag J, 2003, 18(6): 515–520.
- [25] OMORI H, NAKAHARA K, UMANO K. Characterization of aroma compounds in the peel extract of Jabara (*Citrus jabara* Hort. ex Tanaka) [J]. Flavour Frag J, 2011, 26(6): 396–402.
- [26] 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 Chem, 2011, 131(4): 1523–1530.
- [27] LIU C, CHENG Y, ZHANG H, et al. Volatile constituents of wild citrus mangshanyegan (*Citrus nobilis* Lauriro) peel oil [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(10): 2617–2628.
- [28] CHEONG M W, CHONG Z S, LIU S Q, et al. Characterisation of calamansi (*Citrus microcarpa*). part I: volatiles, aromatic profiles and phenolic acids in the peel [J]. Food Chem, 2012, 134(2): 686–695.
- [29] SUN H, NI H, YANG Y, et al. Investigation of sun-light-induced deterioration of aroma of pummelo (*Citrus maxima*) essential oil [J]. J Agr Food Chem, 2014, 62(49): 11818–11830.

- [30] 洪鹏. 贮藏条件对柚皮精油影响及主要成分转化分析[D]. 厦门:集美大学, 2016.
- [31] NJOROG S M, KOAZE H, KARANJA P N, et al. Volatile constituents of redblush grapefruit (*Citrus paradisi*) and pummelo (*Citrus grandis*) peel essential oils from Kenya[J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(25): 9790–9794.
- [32] LAN-PHI N, SHIMAMURA T, UKEDA H, et al. Chemical and aroma profiles of yuzu (*Citrus junos*) peel oils of different cultivars[J]. Food Chem, 2009, 115(3): 1042–1047.
- [33] CHENG M W, LOKE X Q, LIU S Q, et al. Characterization of volatile compounds and aroma profiles of Malaysian pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) blossom and peel[J]. Journal of Essential Oil Research, 2011, 23(2): 34–44.
- [34] TU N, ONISHI Y, CHOI H S, et al. Characteristic odor components of *Citrus sphaerocarpa* Tanaka (Kabosu) cold-pressed peel oil[J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(10): 2908–2913.
- [35] SONG H, SAWAMURA M, ITO T, et al. Quantitative determination and characteristic flavour of daidai (*Citrus aurantium* L. var. *cyathifera* Y. Tanaka) peel oil[J]. Flavour Frag J, 2000, 15(5): 323–328.
- [36] 洪鹏, 陈峰, 杨远帆, 等. 三种柚子精油的香味特征及挥发性成分[J]. 现代食品科技, 2014, 30(10): 274–281.
- HONG P, CHEN F, YANG Y F, et al. Sensory characteristics and volatile components of three pummelo (*Citrus maxima*) essential oils. [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(10): 274–281.
- [37] MINH TU N T, THANH L X, UNE A, et al. Volatile constituents of Vietnamese pummelo, orange, tangerine and lime peel oils[J]. Flavour Frag J, 2002, 17(3): 169–174.
- [38] CHISHOLM M G, JELL J A, CASS D M. Characterization of the major odorants found in the peel oil of *Citrus reticulata* Blanco cv. Clementine using gas chromatography-olfactometry[J]. Flavour Frag J, 2003, 18(4): 275–281.
- [39] CHISHOLM M G, WILSON M A, GASKEY G M. Characterization of aroma volatiles in key lime essential oils (*Citrus aurantifolia* Swingle) [J]. Flavour Frag J, 2003, 18(2): 106–115.
- [40] NGUYEN H, CAMPI E M, ROY JACKSON W, et al. Effect of oxidative deterioration on flavour and aroma components of lemon oil[J]. Food Chem, 2009, 112(2): 388–393.
- [41] SAWAMURA M, ONISHI Y, IKEMOTO J, et al. Characteristic odour components of bergamot (*Citrus bergamia* Risso) essential oil[J]. Flavour Frag J, 2006, 21(4): 609–615.
- [42] PLOTTO A, MARGAR A C A, GOODNER K L, et al. Odour and flavour thresholds for key aroma components in an orange juice matrix: esters and miscellaneous compounds[J]. Flavour Frag J, 2008, 23(6): 398–406.
- [43] LIN J, ROUSEFF R L. Characterization of aroma-impact compounds in cold-pressed grapefruit oil using time-intensity GC-olfactometry and GC-MS[J]. Flavour Frag J, 2001, 16(6): 457–463.
- [44] PEREZ-LOPEZ A J, CARBONELL-BARRACHINA Á A. Volatile odour components and sensory quality of fresh and processed mandarin juices[J]. J Sci Food Agric, 2006, 86(14): 2404–2411.
- [45] NJOROG S M, UKEDA H, SAWAMURA M. Changes in the volatile composition of yuzu (*Citrus junos* Tanaka) cold-pressed oil during storage[J]. J Agric Food Chem, 1996, 44(2): 550–556.
- [46] KASHIWAGI T, LANPHI N T, SAWAMURA M. Compositional changes in yuzu (*Citrus junos*) steam-distilled oil and effects of antioxidants on oil quality during storage[J]. Food Sci Technol Res, 2010, 16(1): 51–58.
- [47] 关文强, 李淑芬. 天然植物提取物在果蔬保鲜中应用研究进展[J]. 农业工程学报, 2006, 22(7): 200–204.
- GUAN W Q, LI S F. Research advances in application of natural plant extracts to postharvest preservation of fruits and vegetables [J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(7): 200–204.
- [48] 肖崇厚, 陆蕴如, 凌罗铭. 中药化学[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1987:33–51.
- [49] 赖艳, 蒋学华, 王凌, 等. 柠檬烯胶囊在人体内的相对生物利用度[J]. 华西药学杂志, 2009, 24(2): 165–167.
- LAI Y, JIANG X H, WANG L, et al. Relative bioavailability of limonene capsules in healthy volunteers [J]. West China Journal of Pharmaceutical Sciences, 2009, 24(2): 165–167.
- [50] TONGNUANCHAN P, BENJAKUL S, PRODPRAN T. Properties and antioxidant activity of fish skin gelatin film incorporated with citrus essential oils [J]. Food Chem, 2012, 134(3): 1571–1579.
- [51] 罗金岳, 安鑫南. 植物精油和天然色素加工工艺[M]. 北京:化学工业出版社, 2005: 20–21.
- [52] SINGH P, SHUKLA R, PRAKASH B, et al. Chemical profile, antifungal, antiaflatoxicogenic and antioxidant activity of *Citrus maxima* Burm. and *Citrus sinensis* (L.) Osbeck essential oils and their cyclic monoterpene, DL-limonene[J]. Food Chem Toxicol, 2010, 48(6): 1734–1740.
- [53] 李悦, 侯滨滨, 静宝元. 葡萄柚精油抑菌活性的研究[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(11): 237–240.
- LI Y, HOU B B, JING B Y. The antibacterial activity study of grapefruit essential oil[J]. Food Research and

- Development, 2010, 31(11): 237–240.
- [54] 贾雷, 何湘丽, 陶能国, 等. 不同发育期桧柑精油对意大利青霉和指状青霉的抑制作用[J]. 食品工业科技, 2013, 34(7): 68–72.
- JIA L, HE X L, TAO N G, et al. Inhibitory effect of ponkan essential oils at different ripening stage on *P. italicum* and *P. digitatum* [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(7): 68–72.
- [55] RAMMANEE K, HONGPATTARAKERE T. Effects of tropical citrus essential oils on growth, aflatoxin production, and ultrastructure alterations of *Aspergillus flavus* and *Aspergillus parasiticus* [J]. Food and Bioprocess Technology, 2011, 4(6): 1050–1059.
- [56] DU PLOOY W, REGNIER T, COMBRINCK S. Essential oil amended coatings as alternatives to synthetic fungicides in citrus postharvest management [J]. Postharvest Biol Technol, 2009, 53(3): 117–122.
- [57] 郭润霞, 谭兴和, 张喻, 等. 橘皮精油的提取与应用研究进展[J]. 食品工业, 2011, 32(8): 100–102.
- GUO R X, TAN X H, ZHANG Y, et al. Research advance on extraction and application of citrus essential oil [J]. Food Industry, 2011, 32(8): 100–102.

Pummelo Essential Oil: Extraction, Volatiles, Storage, and Application

CHEN Feng^{1,2}, SUN Hao¹, NI Hui^{1,3,4}, HONG Peng¹, LI Lijun^{1,3,4},
YANG Yuanfan^{1,3,4}, JIANG Zedong^{1,3,4}

(1. College of Food Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. Department of Food, Nutrition and Packaging Sciences, Clemson University, Clemson SC 29634, USA;

3. Fujian Provincial Key Laboratory of Food Microbiology and Enzyme Engineering Technology, Xiamen 361021, China;

4. Research Center of Food Biotechnology of Xiamen City, Xiamen 361021, China)

Abstract: Pummelo (*Citrus maxima*) is one of the major native species of citrus, of which the skin peel contains a rich amount of essential oil (EO) in its flavedo part. EO could be extracted by using cold pressing, water distillation, simultaneously distillation and extraction (SDE), solvent-assisted fluid extraction (SAFE), and super critical fluid extraction of carbon dioxide (SFE-CO₂). Among these extraction methods, EO, prepared by the cold pressing, possesses the best aroma close to the natural pummelo aroma. Sensory evaluation, gas chromatograph (GC), GC-mass spectrometer (MS), GC-olfactory (O), and electronic nose have been used to analyze the pummelo EO. Albeit high resolution mass spectrometer and time of flight mass spectrometry have not been applied yet. Pummelo EO is mainly composed of terpenes and terpenoids, plus a small amount of aldehydes, alcohols, and esters. Particularly, the beta-myrcene content in the pummelo EO is higher than that in other citrus EOs. In addition, EO from different pummelo species has different aromatic profiles. The aroma profile of GuanXi pummelo EO is dominated by green, lemon, and fruit notes while LiangPing pummelo EO has a strong aroma of citrus and sweet note. Meanwhile, Shatian pummelo EO has a strong minty note. It is known that environmental factors, including sunlight, storage temperature, and oxygen have significant effects on the composition of EO and remarkable impact on its aroma profile. In particular, UV-irradiation is the major factor causing the irreversible deterioration to the pummelo quality. Pummelo EO has shown many valuable applications in pharmaceutical, food, and cosmetics industries. Thus, pummelo EO is worthy to be studied in more depth.

Keywords: *Citrus maxima*; essential oil; extraction; constituent; storage; aroma; application

(责任编辑:叶红波)