

文章编号 : 1009 - 038X(2000)05 - 0475 - 04

酸桔果皮油的特征香气成分

杨荣华

(杭州商学院食品科学与工程系, 浙江杭州 310035)

摘 要 :为评价酸桔果皮的特征香气成分,先用同时蒸馏与萃取法(SDE)提取酸桔果皮的精油,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.含氧化合物部分具有果皮油的特征香气,用 GC/MS 对该部分进行了分析,鉴定出 56 种含氧化合物成分,然后用 GC-Sniffing 方法评价了酸桔果皮油的特征香气成分,明确了顺式氧化沉香醇、沉香醇、顺式氧化柠烯、香茅醛、香茅醇、香芹酮以及一些脂肪族醛等 12 种成分对酸桔果皮的香气影响.用这些成分按适当比调配成的混合液基本上能够代表原果皮的香气.

关键词 :酸桔 ; 特征香气成分 ; 气相色谱分离 ; 人工嗅辨法

中图分类号 :S666.3

文献标识码 :A

Characteristic Aroma Compounds in Peel Oil of Sudachi

YANG Rong-hua

(Department of Food Science and Engineering, Hangzhou Institute of Commerce, Hangzhou 310035)

Abstract : The essential oil of sudachi(*Citrus sudachi Hort. ex Shirai*) was prepared from the peel by simultaneous distillation-extraction(SDE), and separated into fractions of hydrocarbon and oxygenated compounds through a silicagel column. As the characteristic aroma was smelled in oxygenated fraction, this fraction was analyzed and fifty-six compounds were identified by GC and GC/MS. Furthermore, sensory evaluation was carried out by the GC - Sniff test. Twelve compounds such as cis - linalool oxide, linalool, cis - limonene oxide, citronellal, citronellol, carvone and the aliphatic aldehydes were selected as the characteristic aroma constituents of the sudachi. The mixture of 12 compounds prepared along with the GC peak area smelled like the peel of sudachi.

Key words : Sudachi ; Characteristic aroma compounds ; GC-Sniffing

酸桔(*Citrus sudachi Hort. ex Shirai*)是柚子的一种变种,与柠檬、白柠檬一样也是一种酸柑桔.由于果汁有较强的酸味,不能直接食用,但其果皮特有爽快的香气,添加在烤鱼、火锅调料等食品中,能产生非常优雅的风味.近年来,国内对柑桔及其它食品的香气成分有一些报道^[1~3],但是对食品香

气的研究不能仅局限于成分的分离、鉴定,而更重要的是要对食品的主体香或称特征香气成分进行研究、评价.本研究利用气相色谱分离与人工嗅辨联用的方法(GC-Sniffing 方法)对酸桔果皮油的香气成分进行了评价,找出了对酸桔果皮香气极为重要的一些成分.

收稿日期 2000 - 01 - 24 修订日期 2000 - 07 - 14.

作者简介:杨荣华(1957 -),女(回族),江苏扬州人,日本博士,副教授.

万方数据

1 材料与方法

1.1 实验材料

酸桔 (*Citrus sudachi Hort. ex Shirai*) 日本爱媛县果树试验场提供.

1.2 精油的提取、划分和感官评价 在 250 g 酸桔果皮中,加入 3 倍的去离子水,0 ℃ 下磨碎后,用同时蒸馏与萃取法提取精油,以 30 mL 乙醚为溶剂,提取 1 h. 然后用硅胶柱将提取得到的精油划分成戊烷溶出部分(碳氢化合物成分)和乙醚溶出部分(含氧化合物成分),对这两部分首先由经过训练的 6 名评价员进行感官评价,对具有果皮油特有香气的含氧化合物部分进行 GC、GC-MS 分析,并利用 GC-Sniffing 方法,对酸桔的特征香气成分进行评价.

1.3 仪器分析条件

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 (50 m × 0.25 mm) 柱温 80 ℃ → 200 ℃ (2 ℃/min) 载气 N₂ 0.80 mL/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 0.64 mL/min ; 离子化 EI,70 eV.

GC-Sniffing :岛津 GC-mini 2 色谱柱 DB-1 (30 m × 0.53 mm) 柱温 70 ℃ → 200 ℃ (2 ℃/min) 载气 N₂ 2.5 mL/min 检出器 FID.

1.4 定性与定量

根据与标准物、文献的质谱图及保留指数的比较进行定性鉴定^[4],定量分析依据 GC 的峰面积计算进行.

1.5 利用 GC-Sniffing 方法进行感官评价

GC-Sniffing 装置如图 1 所示,在操作时,先将色谱柱与 FID 相连,得到试样的色谱图,然后再将色

评价不超过 15 min,采用间断的方法.在评价时,为了统一气味的表达用语,使用了为风味而设计的风味轮图 (Flavor Wheel). 图中,气味的表达用语先分为花香、果实香、木头气味、草的气味 4 大类,而在每一类里又指定了 8 个具体语句、共计使用了 32 个语句^[5]. 气味的强度分成 5 档.由 6 名评价员使用风味轮图上进行感官评价.

2 结果与讨论

同时蒸馏与萃取法提取的酸桔果皮油的收油率为 1.3%,果皮油呈现原果皮的特有香气.精油的主要成分是柠烯,以 GC 峰面积计占全精油的 75.6%,包括 γ -蒎品烯 (7.2%)、月桂烯、 α -蒎烯等,碳氢化合物占全精油的 97.7%,而含氧化合物在全精油中仅检出沉香醇等少数几个成分.

用硅胶柱将酸桔果皮油分成碳氢化合物和含氧化合物两大部分,前者以柠烯的气味为主,对酸桔的特有香气贡献不大,而后者呈现酸桔果皮油的特征香气.为此,以后的分析以含氧化合物部分为重点来进行.酸桔果皮油中含氧化合物的鉴定和定量结果如表 1 所示,共鉴定出 56 种成分,其中醇类物质有 24 种、醛类物质 17 种、酯类物质 5 种、酚类物质 2 种、醚类物质 4 种和酮类物质 4 种.由于该部分具有果皮的特有香气,利用 GC-Sniffing 方法,对该部分的香气特征进行了详细评价.共在 34 处嗅辨出气味,而有气味的部分正好与预先用 GC 分析时所得的色谱图上的峰的位置相一致.所得到的各气味特征及气味强度见表 2,其中气味强度在 3 以上,且呈现酸桔的酸甜、爽快气味的共有 11 个峰. GC/MS 分析的结果,这 11 个峰的成分如表 2 所示,是由顺式氧化沉香醇、沉香醇、顺式氧化柠烯、香茅醛、香茅醇、香芹酮、薄荷酮、紫苏醛以及一些脂肪族醛等 12 种成分构成的.用这些成分按果皮油中的含量比进行混合,并将此混合液与酸桔果皮油的香气进行比较,6 名评价员都认为,此混合液基本上能代表酸桔果皮的香气.据报道,在柑桔中葡萄柚、柠檬的特征香气成分分别是诺卡酮 (Nootkatone)、柠檬醛 (Citral),这两种柑桔的香气特征都是由单一的成分体现的^[6],而甜橙的主体香则是由甜橙醛 (Sinensal)、沉香醇及一些脂肪族醛等数种成分形成的^[7,8],在酸桔的主体香成分中除含有大多数柑桔所共有的沉香醇、脂肪族醛外,还含有顺式氧化沉香醇、顺式氧化柠烯、香茅醛、香茅醇、香芹酮等,这是酸桔不同于其他柑桔的重要特征. 上述的研究结果表明,利用 GC-Sniffing 方法,能够在众多

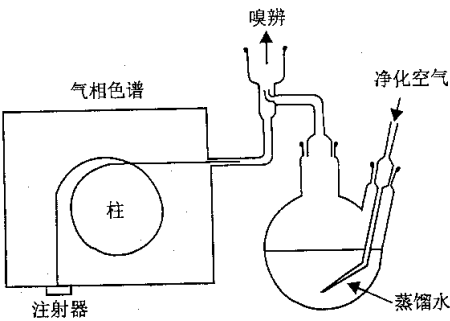


图 1 气相色谱分离-人工嗅辨法的装置简图

Fig.1 The GC-sniffing apparatus

谱柱换接在 GC-Sniffing 装置上,边参考色谱分析的保留时间,边用鼻子嗅,为了防止嗅觉疲劳,每一次

的香气成分中找出对食品香气起重要作用的成分。

表 1 酸桔果皮油中的含氧化合物

Tab.1 Oxygenated compounds in sudachi peel oil

序号	化合物	中文名称	质量分数/%	保留指数
1	Pentanol	戊醇	0.08	741
2	3-methyl-2-buten-1-ol	3-甲基-2-丁烯醇	0.05	749
3	Hexanal	己醛	0.03	775
4	(E)-2-hexenal	(E)-2-己烯醛	0.48	825
5	(Z)-3-hexenol	(Z)-3-己烯醇	0.41	833
6	Hexanol	己醇	0.07	845
7	Heptanal	庚醛	0.04	881
8	Methyl hexanoate	己酸甲酯	痕量	905
9	Heptanol	庚醇	0.10	949
10	6-methyl -5-hepten-2-one	6-甲基-5-戊烯-2-酮	0.05	963
11	Octanal	辛醛	4.42	980
12	1,8-cineol	桉树脑	0.21	1026
13	2,6-dimethyl-5-heptenal	2,6-二甲基-5-庚烯醛	0.06	1037
14	Octanol	辛醇	0.33	1051
15	Cis-linalool oxide	顺式氧化沉香醇	0.17	1064
16	Trans-linalool oxide	反式氧化沉香醇	0.12	1076
17	Nonanal	壬醛	0.59	1084
18	Linalool	沉香醇	33.40	1086
19	Fenchyl alcohol	葑醇	痕量	1104
20	Methyl octanoate	辛酸甲酯	0.04	1105
21	Trans -p-menth-2,8-dien-1-ol	反式-p-2,8-薄荷二烯醇	1.12	1109
22	Trans-p-menth-2-en-1-ol	反式-p-2-薄荷烯醇	1.03	1111
23	Cis-limonene oxide	顺式氧化柠烯	0.82	1120
24	Cis -p-menth-2,8-dien-1-ol	顺式-p-2,8-薄荷二烯醇	0.64	1122
25	Trans-limonene oxide	反式氧化柠烯	0.65	1123
26	Citronellal	香茅醛	3.55	1133
27	β-terpineol	β-萜品醇	痕量	1133
28	Nonanol	壬醇	0.31	1155
29	4-isopropyl-2-cyclohexen-1-one	4-异丙基-2-环己烯酮	1.95	1165
30	Terpinen-4-ol	萜品-4-醇	3.69	1167
31	α-terpineol	α-萜品醇	9.46	1178
32	Decanal	癸醛	3.65	1185
33	Piperitol	胡椒醇	0.58	1192
34	Cis-carveol	顺式香芹醇	1.80	1200
35	Citronellol	香茅醇	3.29	1209
36	Cuminaldehyde	枯茗醛	痕量	1215
37	Carvone	香芹酮	3.88	1222
38	Piperitone	薄荷酮	0.62	1233
39	Geranial	香叶醛	0.98	1246
40	Perillaldehyde	紫苏醛	1.40	1252
41	Decanol	癸醇	0.26	1258
42	Thymol	百里酚	0.77	1268
43	Carvacrol	香芹酚	0.46	1277
44	Undecanal	十一醛	0.23	1287
45	Citronellyl acetate	乙酸香茅酯	0.08	1333
46	Neryl acetate	乙酸橙花酯	0.09	1341
47	Dodecanal	十二醛	0.28	1387

续表				
序号	化合物	中文名称	质量分数/%	保留指数
48	Decyl acetate	乙酸葵酯	痕量	1391
49	Tridecanal	十三醛	0.08	1488
50	Elemol	榄香醇	0.29	1541
51	Nerolidol	橙花叔醇	0.41	1548
52	Caryophyllene oxide	氧化石竹烯	0.30	1573
53	Tetradecanal	十四醛	痕量	1592
54	Eudesmol	桉叶油醇	2.73	1644
55	β -sinensal	β -甜橙醛	0.08	1670
56	Hexadecanal	十六醛	痕量	1794

表 2 酸桔果皮油含氧化合物部分气相色谱分离人工嗅辨法的分析结果

Tab.2 GC-sniffing analysis of the oxygenated fraction in sudachi peel oil

序号	气味特征	气味强度*	化 合 物	序号	气味特征	气味强度	化 合 物
1	干草气味	1	己醛	18	酸的果实香味	1	香茅醛
2	腐烂的草气味	1		19	酸的花香气味	3	
3	新鲜的青草气味	3		20	香辛料气味	2	
4	新鲜的青草气味	1		21	带泥土的木头气味	2	
5	腐烂的草气味	1		22	带泥土的木头气味	3	
6	甜的花香气味	1	辛醛	23	甜橙香味	4	癸醛
7	甜的花香气味	2		24	腐烂的草气味	3	香茅醇
8	甜橙香味	1		25	甜的花香气味	3	
9	甜的花香气味	4		26	薄荷气味	3	
10	燃烧的木头气味	1		27	薄荷气味	3	
11	香辛料气味	2	顺式氧化沉香醇	28	柠檬气味	2	紫苏醛
12	甜的果实香味	3		29	紫苏气味	3	
13	甜的木头气味	1		30	新鲜的青草气味	2	
14	甜的花香气味	5		31	树叶似的气味	1	
15	香辛料气味	2		32	甜的花香气味	2	
16	新鲜的清草气味	2	壬醛、沉香醇	33	酸的果实香味	2	薄荷酮
17	新鲜的清草气味	3		34	腐烂的草气味	2	

注 :气味强度中,1 表示非常弱,5 表示非常强,2~4 介于 1 和 5 之间.

参考文献

[1] 邹建凯,朱俞华.常山胡柚香气成分研究[J].香料香精化妆品,1997,13(2):12~14.

[2] 卫煜英,万仁忠.韭菜挥发油主要成份的气相色谱-质谱分析[J].分析化学,1996,24(2):192~194.

[3] 王颖,张子德,张占忠.枣挥发油的提取及其化学成分的气相色谱—质谱分析[J].食品科学,1998,19(2):38~40.

[4] 杨荣华,陶谦,林家莲.白柠檬果皮油的挥发性成分[J].无锡轻工大学学报,1999,18(3):80~83.

[5] 杨荣华,大月ひさこ,田村后.白柳ネ-ブル果皮精油の特征的香气成分[J].日本农艺化学会志,1987,61(11):1435~1439.

[6] 次田隆志,加藤博通.新しいフレーバー分析技術とその応用[J].食品工業(日本),1983,26(2):57~62.

[7] 内田恵子,小林彰夫,山西贞.福原オレンジ果皮油の含酸素成分組成[J].日本农艺化学会志,1984,58(7):691~694.

[8] 杉泽博,山本雅子,田村后敏等.国产ネ-ブルオレンジ4品種の果皮精油の香气特性の比较[J].日本食品工業学会志,1989,36(7):543~550.

(责任编辑 朱 明)