昆明学院学报　2021，43（6）：98～102　ISSN 1674－5639　CN 53－1211/G4
Journal of Kunming University

云南褚橙橙皮、橙花和橙叶中的精油成分分析

胡广源，李维莉*
（昆明学院 化学化工学院，云南 昆明 650214）

摘要：采用水蒸气蒸馏萃取－气相色谱－质谱联用法测定云南褚橙橙皮、橙花和橙叶中的精油成分．结果表明，橙皮分离并鉴定出32个化合物，占峰面积的99.62%；橙花分离并鉴定出46个化合物，占总峰面积的97.61%；橙叶分离并鉴定出15个化合物，占总峰面积的90.09%．此外，橙皮精油和橙花精油共有成分有14种，橙花精油和橙叶精油共有成分有8种，橙皮精油和橙叶精油共有成分有4种，橙皮、橙花和橙叶3种精油共有成分有3种．

关键词：褚橙；精油；水蒸气蒸馏；气相色谱质谱联用仪
中图分类号：O654.1　**文献标识码**：A　**文章编号**：1674－5639（2021）06－0098－05
DOI：10.14091/j.cnki.kmxyxb.2021.06.016

Analysis on Refined Oil Components in Peel, Flower and Leaf of Chu Orange of Yunnan

HU Guangyuan, LI Weili*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China　650214)

Abstract: The refined oil components from peel, flower and leaf of Chu orange were extracted with steam distillation, GC-MS and mass analyzer. The results show that 32 chemical compounds were separated and identified from the peel, taking up the total peak area 99.62%; 46 compounds were from flower, taking up the total peak area 97.61%; 15 compound were from flower, taking up the total peak area 90.09%. Besides, peel refined oil and flower refined oil have 14 same components; flower refined oil and leaf refined oil have 8 same components; peel refined oil and leaf refined oil have 4 same components; peel, flower and leaf refined oil have 3 same components.

Key words: Chu orange; refined oil; steam distillation; GC-MS

褚橙（*Citrus sinensis*（L.）Osbeck）属于冰糖橙的一种，其种植于云南省玉溪市新平彝族傣族自治县的哀牢山．果子颜色橙黄，果实为圆形或椭圆形，以味甜皮薄著称，具有适合东方人口味的1∶24酸甜比［w(总酸)∶w(总糖) = 1∶24］，也就是说，该橙子的滋味为甜中微微泛着酸味．新平哀牢山地处101°26′01″～101°37′01″E，23°46′03″～24°01′14″N，海拔2 080.0～3 165.9 m，具有得天独厚的气候条件，生态环境优良，非常适合褚橙的种植，种出来的褚橙富含维生素C，营养价值高，且大小均匀，品相较好，受到广大消费者的青睐．为此，本文采用同时蒸馏萃取法提取褚橙的皮、花和叶的精油成分，并使用GC-MS法测定其成分，以期为褚橙的开发和利用提供参考依据．

1　材料与方法

1.1　材料

供试材料来自云南省玉溪市新平县嘎洒镇哀牢山褚橙庄园中新采摘的褚橙橙花、橙叶和橙皮．将样品快速冲洗后，放在室内通风处，自然阴干，置于－20 ℃保存．实验前取出置于室温下，然后粉碎过40目筛．

1.2　仪器与试剂

DE-2000B型旋转蒸发仪（巩义市予华仪器有

收稿日期：2021－10－23
基金项目：基于校企“协同育人”平台下的食品与药品检验应用型人才培养模式的构建项目（JG2018172）．
作者简介：胡广源（1997—），男，河南汝州人，2021级硕士研究生，主要从事有机化学研究．
*通信作者：李维莉（1974—），女，云南腾冲人，教授，硕士，主要从事有机分析检测研究，E-mail：lierkm@163.com.

限责任公司)；7890A-5975C 气相色谱质谱联用仪(美国 Agilent 公司).

蒸馏水（自制)；乙醚（AR，重庆川东化工有限公司)；无水硫酸钠（AR，成都化学试剂厂).

1.3　GC-MS 分析条件

色谱条件：载气为氦气，流速 50 mL/min；HP190915-433 石英毛细管柱（30 m × 0.25 mm，0.25 μm)；程序升温条件为初始温度 50 ℃，保持 2 min，以 10 ℃/min 升温速率升至 280 ℃，保持 2 min；柱前压力 40.1 kPa，分流比 30∶1；进样量 0.2 μL，进样口温度250 ℃.

质谱条件：EI 电离方式；电子能量 70 eV；质量扫描范围 25 ~ 550 amu；离子阱温度 150 ℃；溶剂延滞时间 3.00 min.

1.4　实验方法

1.4.1　精油成分的提取

采用水蒸气蒸馏法[1-2]，馏液用乙醚萃取，得到褚橙皮、花、叶中的精油成分，加入无水硫酸钠，置于冰箱中，干燥 24 h，使用孔径为 0.45 μm 滤膜过滤，然后用旋转蒸发器将滤液减压浓缩至 0.3 ~ 0.5 mL，得浓缩液，备用.

1.4.2　提取率的主要影响因素

1）提前浸泡对精油提取率的影响. 称取两份质量为 50 g 的褚橙皮，其中 1 份直接蒸馏，另 1 份提前用水浸泡 6 h 再蒸馏. 蒸馏时间均为 1 h，进行 3 组平行实验.

2）浸泡时间对精油提取率的影响. 称取 5 份质量为 50 g 的褚橙皮，分别水浸泡 4，6，8，10，12 h 后再蒸馏，蒸馏时间均为 1 h.

3）蒸馏时间对精油提取率的影响. 称取 5 份质量为 50 g 的褚橙皮，用水浸泡 8 h 后再蒸馏，蒸馏时间为 60，70，80，90，100 min.

2　实验结果

2.1　提前浸泡对精油提取率的影响

由表 1 可见，橙皮浸泡后再蒸馏对提取率有明显的提升，原因可能是褚橙皮浸泡以后，细胞吸水导致细胞膨胀，蒸馏时更容易破裂，从而挥发性成分更易提取.

2.2　浸泡时间对精油提取率的影响

从表 2 可以看出，随着浸泡时间的延长，褚橙皮精油的挥发性成分提取率也在增加，当浸泡时间达 8 h 后，出油率逐渐变缓. 因此，8 h 浸泡时间为实验最优浸泡时间.

表 1　浸泡对提取率的影响

原料	1 号出油/g	2 号出油/g	3 号出油/g	平均质量/g	出油率/%
未浸泡的褚橙皮 50 g	0.052	0.059	0.062	0.058	0.12
浸泡过的褚橙皮 50 g	0.115	0.107	0.112	0.111	0.22

表 2　浸泡时间对出油率的影响

项目	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
橙皮质量/g	50	50	50	50	50
浸泡时间/h	4	6	8	10	12
蒸馏时间/min	60	60	60	60	60
精油质量/g	0.084	0.127	0.158	0.171	0.178
出油率/%	0.16	0.25	0.32	0.34	0.36

2.3　蒸馏时间对精油提取率的影响

由表 3 可知，随着蒸馏时间的延长，褚橙皮精油的出油率不断增加，当蒸馏时间达 90 min 后，出油率逐渐变缓. 因此，蒸馏 90 min 为实验的最优蒸馏时间.

表 3　蒸馏时间对出油率的影响

项目	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
橙皮质量/g	50	50	50	50	50
浸泡时间/h	10	10	10	10	10
蒸馏时间/min	60	70	80	90	100
精油质量/g	0.175	0.198	0.223	0.239	0.246
出油率/%	0.35	0.40	0.45	0.48	0.49

综上，最优的褚橙皮精油水蒸气蒸馏提取条件为：蒸馏前对原料浸泡 8 h，蒸馏时间 90 min.

2.4　精油挥发性成分分析

为了比较褚橙皮、花、叶精油中成分之间的异同，本试验采用上述水蒸气蒸馏最优实验条件对褚橙 3 个部位的精油进行提取. 其中：褚橙皮精油的提取率为 0.47%；褚橙花精油的提取率为 0.26%；褚橙叶精油的提取率为 0.38%.

褚橙皮、花、叶精油的总离子流图如图 1、图 2 和图 3 所示，启动 HP7890MS 化学工作站，利用标准图谱数据库（NIST98）对各色谱峰进行检索，依据质谱数据、相对保留时间和文献［3 - 4］对色谱

峰进行定性分析. 并根据各组分色谱峰面积与内标峰面积之比，采用归一化法进行定量分析，得到各峰的相对含量，鉴定的 3 种精油挥发性化学成分见表 4.

褚橙皮精油经过 GC-MS 分析，总共鉴定出 32 个化合物，占总峰面积的 99.62%. 其主要成分为 D-柠檬烯（84.62%）、β-月桂烯（5.19%）、α-蒎烯（1.82%）、3，7，7-三甲基-双环[4.1.0]庚-3-烯（1.31%）和 4-亚甲基-1-异丙基双环[3.1.0]己烷（1.23%）.

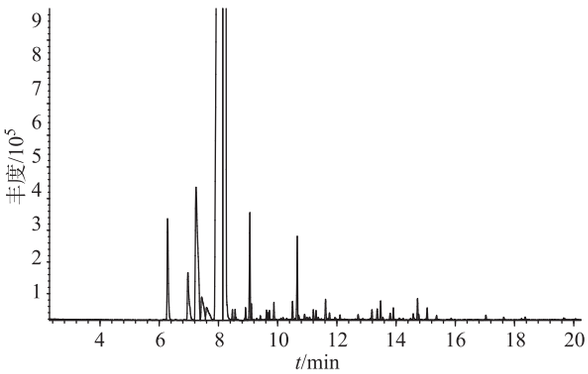

图 1　褚橙皮精油的 GC-MS 总离子流图

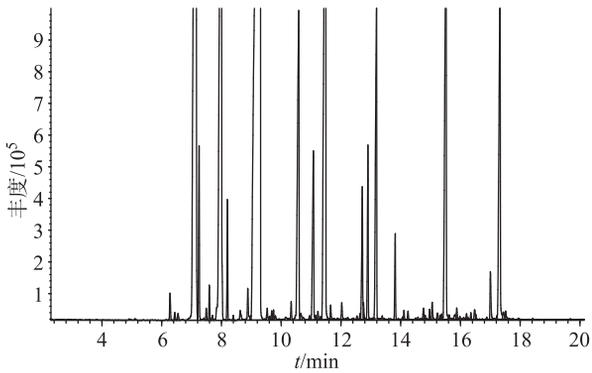

图 2　褚橙花精油的 GC-MS 总离子流图

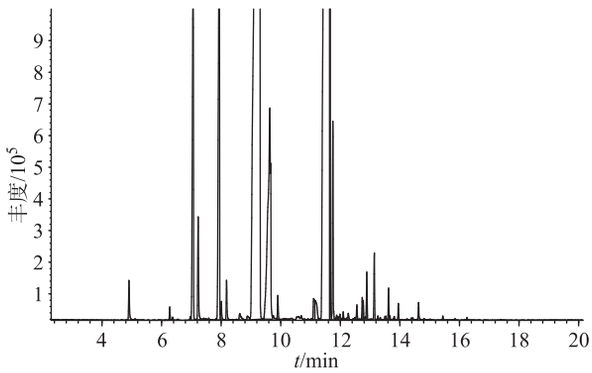

图 3　褚橙叶精油的 GC-MS 总离子流图

表 4　橙皮、橙花和橙叶精油成分测定结果

编号	化合物	分子式	相对分子质量	$w_{相对}$/%		
				褚橙皮	褚橙花	褚橙叶
1	叶醇	$C_6H_{12}O$	100	–	–	0.38
2	α-蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136	1.82	0.23	0.11
3	3，7-二甲基-1，6-辛二烯	$C_{10}H_{18}$	138	–	0.07	–
4	莰烯	$C_{10}H_{16}$	136	–	0.07	–
5	4-亚甲基-1-异丙基双环[3.1.0]-己烷	$C_{10}H_{18}$	138	1.23	–	0.03
6	β-蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136	–	16.69	4.13
7	β-月桂烯	$C_{10}H_{16}$	136	5.19	1.37	0.93
8	辛醛	$C_8H_{16}O$	128	0.94	–	–
9	α-水芹烯	$C_{10}H_{16}$	136	–	0.09	–
10	3-蒈烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.63	0.25	–
11	1-甲基-4-异丙基-1，3-环己二烯	C_9H_{14}	122	–	0.05	–
12	D-柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	136	84.62	12.26	5.18
13	3，7-二甲基-1，3，6-辛三烯	$C_{10}H_{16}$	136	–	0.87	0.53
14	1-甲基-4-异丙基-1，3-环己二烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.10	0.04	–
15	1-辛醇	$C_8H_{18}O$	130	0.07	–	–

续表 4

编号	化合物	分子式	相对分子质量	$w_{相对}$/%		
				褚橙皮	褚橙花	褚橙叶
16	α，α，5-三甲基-5-乙烯基四氢-2-呋喃甲醇	$C_8H_{10}O$	122	–	0. 13	0. 13
17	1-甲基-4-异丙基环己烷	C_9H_{16}	124	0. 15	0. 30	–
18	氧化芳樟醇	$C_{10}H_{16}O$	152	–	–	0. 09
19	2-(2-丁烯)-3-甲基-环戊烯酮	$C_{10}H_{16}O$	152	–	0. 03	–
20	3，7，7-三甲基-双环[4. 1. 0]庚-3-烯	$C_{11}H_{18}$	159	1. 31	0. 13	–
21	芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	154	–	30. 09	35. 02
22	壬醛	$C_9H_{18}O$	142	0. 16	–	–
23	2，6-二甲基-1，3，5，7-辛四烯	$C_{10}H_{14}$	134	0. 05	–	–
24	2，6-二甲基-2，4，6-辛三烯	$C_{10}H_{16}$	136	–	0. 12	–
25	1-甲基-4-异丙烯基双环[4. 1. 0]庚烷	$C_{11}H_{18}$	159	–	0. 08	–
26	1-溴辛烷	$C_9H_{19}Br$	207	0. 10	0. 08	–
27	3，7-二甲基-6-辛烯醛	$C_{10}H_{18}O$	154	0. 17	–	–
28	1，7，7-三甲基双环[2. 2. 1]庚-2-酮	$C_{10}H_{16}O$	152	–	–	0. 20
29	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯醇	$C_{10}H_{18}O$	154	–	0. 14	–
30	α，α，4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0. 22	4. 76	–
31	6，6-二甲基-2-甲醇双环[3. 1. 1]庚-2-烯	$C_{10}H_{16}O$	152	–	0. 09	–
32	癸醛	$C_{10}H_{20}O$	156	0. 98	–	–
33	乙酸辛酯	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0. 06	–	–
34	2-亚甲基-5-异丙烯基-环己醇	$C_{10}H_{18}O$	154	–	0. 04	–
35	3，7-二甲基-2，6-辛二烯	$C_{10}H_{18}$	138	0. 11	0. 07	–
36	2-甲基异丙烯基-2-环己酮	$C_{10}H_{16}O$	152	0. 10	–	–
37	1，3，3-三甲基三环[2. 2. 1. 0(2，6)]庚烷	$C_{10}H_{16}$	136	–	9. 36	–
38	香叶醇	$C_{10}H_{18}O$	154	–	5. 39	42. 75
39	3，7-二甲基-2，6-辛二烯	$C_{10}H_{18}$	138	0. 23	0. 11	–
40	4-异丙烯基-环己烯-1-甲醛	$C_{10}H_{14}$	134	0. 08	–	–
41	吲哚	C_8H_7N	115	–	0. 15	–
42	肉豆蔻醛	$C_{14}H_{24}O$	208	0. 05	–	–
43	3，7-二甲基-1，3，7-辛三烯	$C_{10}H_{16}$	136	–	0. 03	–
44	1，3，8-P-孟三烯	$C_{10}H_{14}$	134	–	–	0. 08
45	2-氨基苯甲酸甲酯	$C_8H_{11}O_2N$	135	–	1. 25	–
46	1-溴癸烷	$C_{10}H_{21}Br$	221	0. 06	–	–
47	5-甲基-2-异丙烯基-4-己烯醇	$C_{10}H_{18}O$	154	–	–	0. 50
48	环辛烯	C_8H_{14}	110	–	–	0. 03
49	α-荜澄茄油烯	$C_{15}H_{24}$	204	0. 11	–	–
50	5-甲基-9-亚甲基-2-异丙基双环[4. 4. 0]-1-癸烯	$C_{15}H_{24}$	204	0. 14	–	–
51	十三醛	$C_{13}H_{26}O$	198	0. 21	–	–
52	石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	0. 08	0. 70	–
53	表双环倍半水芹烯	$C_{15}H_{24}$	204	0. 13	–	–
54	7，11-二甲基-3-亚甲基-1，6，10-十二碳三烯	$C_{15}H_{24}$	204	–	0. 06	–
55	1-甲基-5-亚甲基-8-异丙烯基-1，6-环癸二烯	$C_{15}H_{24}$	204	0. 08	–	–
56	1，2，3，5，6，7，8，8a-八氢-1，8a-二甲基-7-异丙烯基萘	$C_{15}H_{24}$	204	0. 25	0. 05	–
57	1-甲基-(5-甲基-1-亚甲基-己烯)-环己烯	$C_{15}H_{24}$	204	–	0. 03	–
58	1，2，4a，5，6，8a-六氢-4，7-二甲基-1-异丙基萘	$C_{15}H_{24}$	204	–	0. 07	–
59	1，2，3，5，6，8a-六氢-4，7-二甲基-1-异丙基萘	$C_{15}H_{20}$	200	0. 14	0. 16	–
60	顺式 α-红没药烯	$C_{15}H_{24}$	204	–	0. 08	–

续表 4

编号	化合物	分子式	相对分子质量	$w_{相对}$/%		
				褚橙皮	褚橙花	褚橙叶
61	3，7，11-三甲基-1，6，10-十二烷三烯-3-醇	$C_{15}H_{26}O$	222	–	6.82	–
62	石竹烯氧化物	$C_{15}H_{23}O$	219	–	0.09	–
63	1，2，3，4，4a，7-六氢-1，6-二甲基-4-异丙基萘	$C_{15}H_{24}$	204	–	0.10	–
64	9-亚甲基-5-甲基-2-异丙基双环[4.4.0]癸-1-烯	$C_{15}H_{24}$	204	–	0.10	–
65	胡椒烯	$C_{15}H_{24}$	204	–	0.03	–
66	2，6，10-三甲基-2，6，9，11-十二烷四烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.05	–	–
67	3，7，11-三甲基-6，10-十二碳二烯炔	$C_{15}H_{24}$	204	–	0.02	–
68	3，7，11-三甲基-2，6，10-十二碳三烯醇	$C_{15}H_{26}O$	222	–	4.76	–
69	α-金合欢烯	$C_{15}H_{24}$	204	–	0.11	–
70	3，7，11-三甲基-2，6，10-十二碳三烯	$C_{15}H_{26}$	206	–	0.09	–

褚橙花精油经过 GC-MS 分析，总共鉴定出 46 个化合物，占总峰面积的 97.61%．其主要成分为芳樟醇（30.09%）、β-蒎烯（16.69%）、D-柠檬烯（12.26%）、1，3，3-三甲基三环[2.2.1.0(2，6)]庚烷（9.36%）、3，7，11-三甲基-1，6，10-十二烷三烯-3-醇（6.82%）、香叶醇（5.39%）、3，7，11-三甲基-2，6，10-十二碳三烯醇（4.76%）、α，α-4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇（4.76%）、β-月桂烯（1.37%）和 2-氨基苯甲酸甲酯（1.25%）．

褚橙叶精油经过 GC-MS 分析，总共鉴定出 15 个化合物，占总峰面积的 90.09%．其主要成分为香叶醇（42.75%）、芳樟醇（35.02%）、D-柠檬烯（5.18%）、β-蒎烯（4.13%）和 β-月桂烯（0.93%）．

3 结论

本研究采用水蒸气蒸馏法提取褚橙的橙皮、橙花和橙叶精油，并使用气相色谱质谱联用仪对 3 种精油成分进行分析，结果显示，从橙皮、橙花和橙叶精油中分别鉴定出 32 种、46 种和 15 种化合物．在鉴定的所有成分中，橙皮和橙花精油共有成分有 14 种，橙花和橙叶精油共有成分有 8 种，橙皮和橙叶精油共有成分有 4 种，橙皮、橙花和橙叶 3 种精油共有成分有 3 种．

[参考文献]

[1] 尹洁，吴俊清，朱丽云，等．两种方法提取杨梅叶挥发油的成分与香味分析［J］．食品工业，2015，36（12）：95－98．

[2] 梅家齐．甜橙花挥发油化学成分研究［C］//第九届中国香料香精学术研讨会．第九届中国香料香精学术研讨会论文集．上海：中国香料香精化妆品工业协会，2012：13－16．

[3] 孙宝国，何坚．香料化学与工艺学［M］．北京：化学工业出版社，2004．

[4] 郭刚军，李海泉，徐荣．基于分子蒸馏分离云南冰糖脐橙“褚橙”精油结合 GC-MS 分析香气成分［J］．云南农业大学学报（自然科学），2019，34（4）：631－636．