

不同品种柚子皮精油成分及抗氧化与抑菌能力对比研究

肖新生,宋子龙,谢永燕,袁志辉*

湖南科技学院化学与生物工程学院,永州 425199

摘要:柚子皮是一种富含精油的具有药用价值的生物质资源,但其精油成分与生物活性尚未深入研究。本文首先通过水蒸汽蒸馏法提取了12个不同品种的柚子皮精油,接着用气相色谱质谱联用仪(GC-MS)对精油成分与相对含量进行了测定,然后采用DPPH自由基清除法、滤纸片法对不同品种柚子皮精油的抗氧化和抑菌能力进行比较,最后对不同品种柚子皮精油GC-MS分析数据进行主成分分析和聚类分析,结合抗氧化和抑菌实验结果,着力于理清柚子皮精油成分与抗氧化、抑菌能力的关系。实验结果表明:柚子皮精油的提取率为0.22%~1.52%;GC-MS法从不同品种柚子皮精油中鉴定出D-柠檬烯、 β -月桂烯、 α -蒎烯、 α -水芹烯、芳樟醇等35种化学成分;DPPH自由基清除实验表明柚子皮精油的抗氧化能力与精油浓度呈正相关性;滤纸片法抑菌实验表明柚子皮精油有一定的抑菌效果,且对特定的菌种抑菌效果更明显。主成分分析和聚类分析结果表明,抗氧化和抑菌效果显著的成分有D-柠檬烯、柠檬醛、芳樟醇,而石竹烯、香叶烯醇、 α -水芹烯也具有一定的抗氧化和抑菌能力。

关键词:柚子皮精油;抗氧化能力;抑菌能力;气相色谱质谱联用仪

中图分类号:TQ654.2;O657.63

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2024)2-0218-10

DOI:10.16333/j.1001-6880.2024.2.004

Comparison of components, antioxidant and bacteriostatic ability of different varieties of pomelo peel essential oil

XIAO Xin-sheng, SONG Zi-long, XIE Yong-yan, YUAN Zhi-hui*

Department of Chemistry and Biological Engineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425199, China

Abstract: Pomelo peel is a kind of medicinal biomass resource rich in essential oil, but its essential oil composition and biological activity have not been deeply studied. In this paper, 12 different varieties of pomelo peel essential oils were extracted by steam distillation, and then the essential oil components and relative contents were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Then the antioxidant and antibacterial activities of different varieties of pomelo peel essential oils were compared by DPPH radical scavenging method and filter paper method. Finally, principal component analysis and cluster analysis were performed on the GC-MS analysis data of different varieties of pomelo peel essential oils, and combined with the results of antioxidant and antibacterial experiments, the relationship between the components of pomelo peel essential oils and their antioxidant and antibacterial abilities was clarified. The results showed that the extraction rate of essential oil was 0.22% - 1.52%. Thirty-five chemical components, such as D-limonene, β -linalene, α -pinene, α -terpinene and linalool, were identified from different varieties of pomelo peel essential oil by GC-MS. DPPH scavenging experiment showed that the antioxidant capacity of pomelo peel essential oil was positively correlated with the concentration of essential oil. The experimental results of filter paper showed that pomelo peel essential oil had a certain antibacterial effect, and the antibacterial effect was more obvious to specific strains. The results of principal component analysis and cluster analysis showed that D-limonene, citral and linalool had significant antioxidant and bacteriostatic effects, while caryophyllene, geranylphenol and α -hydroconene also had certain antioxidant and bacteriostatic abilities.

Key words: pomelo peel essential oil; antioxidant ability; antibacterial ability; GC-MS

收稿日期:2023-07-19

接受日期:2023-12-18

基金项目:湖南省自然科学基金面上项目(2021JJ30289, 2023JJ50070)

* 通信作者 E-mail:zhx_yuan@126.com

柚子(*Citrus maxima*)属于芸香科柑橘属原生柑橘亚科柚类,我国种植柚类已有4000多年历史,主要产地有广西、广东、重庆、福建、湖南等,主要品种

有沙田柚、文旦柚、琯溪蜜柚等,年产量达 500 万吨以上。柚子皮是柚子的副产物,占整个柚子重量的 40%~55%,含有精油、果胶、柠檬苦素、膳食纤维等多种活性物质,具有抗氧化、抑菌、抗肿瘤、降压、降血糖等功效,可被用于治疗心血管疾病、化痰止咳、补血健脾^[1]。对我国每年产生的 200 万吨^[2]以上柚子皮进行开发利用,不仅可以避免环境污染,还可以制备出柚皮精油、果胶、膳食纤维、黄酮和柠檬苦素等高价产品。柚子皮精油可通过冷压榨法^[3]、超临界 CO₂ 萃取法^[4]、水蒸气蒸馏法^[5]、超声波辅助提取法^[6]等方法制备。柚子皮精油中 *D*-柠檬烯的抑菌性能已有文献报道,如 Zhang 等^[5]在研究中发现 *D*-柠檬烯含量最高的沙田柚和香柚的抑菌活性高于 *D*-柠檬烯含量较低的文旦柚和梁平柚,Lanphi 等^[7]在其研究越南柚子皮精油抑菌活性也与 *D*-柠檬烯含量具有相关性。

尽管柚子皮精油中柠檬烯的抑菌能力已经得到证明,但柚子皮精油中其他一些萜烯类化合物对抗氧化和抑菌能力也具有潜在的贡献。目前有关柚子皮精油中各个组分对抑菌和抗氧化的贡献,尚未有系统的研究,因此不能对具有不同组成的柚子皮精油分

类利用。本研究的目的在于测定不同品种柚子皮精油成分,比较精油组成的差异,结合抑菌和抗氧化实验的结果,分析柚子皮精油中抗氧化和抑菌效果显著的成分,从而为柚子皮精油分类开发提供技术支持。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

实验所需 12 种柚子均为产地购买,品种经湘南优势植物资源综合利用湖南省重点实验室植物学博士黄光文教授、姜红宇副教授鉴定为梅州柚(*Citrus maxima* (Burm.) Merr. cv. Meizhoushatian Yu)、江永香柚(*Citrus maxima* cv. Jiangyong Yu)、容县柚(*Citrus maxima* (Burm.) Merr. cv. Rongxianshatian Yu)、白市柚(*Citrus maxima* (Burm.) Merr. cv. Baishi Yu)、黄金贡柚(*Citrus maxima* (Burm.) Merr. cv. Chunxiang Yu)、衡阳柚(*Citrus maxima* cv. Hengyang Yu)、长寿柚(*Citrus maxima* cv. Changshoushatian Yu)、南康柚(*Citrus maxima* cv. Nankang Yu)、合江柚(*Citrus maxima* cv. Hejiang Yu)、金兰柚(*Citrus maxima* cv. Jinlan Yu)、红心柚(*Citrus maxima* cv. Honey Pomelo Yu)、宜昌柚(*Citrus maxima* cv. Yichang Yu),各柚子品种编号如表 1 所示。

表 1 柚子品种及编号

Table 1 Varieties and numbers of pomelo

编号 No.	品种 Variety	编号 No.	品种 Variety	编号 No.	品种 Variety
S1	梅州柚	S5	黄金贡柚	S9	合江柚
S2	江永香柚	S6	衡阳柚	S10	金兰柚
S3	容县柚	S7	长寿柚	S11	红心柚
S4	白市柚	S8	南康柚	S12	宜昌柚

菌种:大肠杆菌、金黄色葡萄球菌由湘南优势植物资源综合利用湖南省重点实验室提供;茄科劳尔氏菌由中国农科院植物保护研究所提供。

1.2 主要仪器

UV1800 紫外分光光度仪(日本 Shimadzu 公司);GCMS-QP2010S 气相色谱-质谱仪(日本 Shimadzu 公司)。

1.3 原材料的预处理

将购买的柚子洗干净、沥干、称重,剥开后去除果肉得到柚子皮,然后将柚子皮用刀剔除白色海绵层,得到厚度 2 mm 左右黄色的外皮(采用 105 °C 烘箱称重法,测定各品种水分及其挥发物含量在

81.4%~85.5%之间),置于-20 °C 冰箱中,作为实验的柚子皮精油提取原材料。

1.4 柚子皮精油的提取

参考 Liu 等^[3]提出的水蒸气蒸馏法,将冷冻柚子外黄皮经摇摆式中药粉碎机趁冷粉碎 2 min,取 100 g 置于 1 000 mL 蒸馏瓶中,并加入 400 mL 的蒸馏水,置于电热套上,装配好精油提取器。在 150 V 的条件下加热至蒸馏瓶中的混合物开始微沸,然后再将电压调至 100 V 恒温加热 3~4 h,直至从精油提取器上观察精油的量没有增加为止。将油水混合物从精油提取器中取出,置于小锥形瓶中,放入适量的无水硫酸钠至锥形瓶底部的无水硫酸钠呈现块

状,再通过过滤装置将精油从油水混合物中分离出来,将其装入离心管中,放入冰箱-20℃冷冻储存。

1.5 柚子皮精油的组分的 GC-MS 分析

取柚子皮精油 10 mg(精确至 0.1 mg),加二氯甲烷定容至 10 mL 待测。色谱条件:石英毛细管色谱柱 HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm);分流比:5:1;载气:氦气(纯度为 99.999%);流速:1.0 mL/min;进样量:2 μL;升温程序:进样口温度为 250℃,初始温度 50℃,保持 3 min,然后以 10℃/min 升至 200℃,在 200℃保持 1 min。质谱条件:离子源温度 250℃,电离方式:EI,电离能量:70 eV,接口温度:270℃,全扫描方式,扫描范围 29~500 m/z 。

1.6 柚子精油组分的定性定量分析

利用质谱信息与标准信息库(NIST2014)进行相似度检索和特征峰对比分析,采用峰面积归一法^[8]计算各种组成成分的百分含量。

1.7 柚子皮精油的抗氧化能力的检测

参考 Hao 等^[9]的方法采用 DPPH·的清除能力检测。

1.8 不同柚子皮精油的抑菌能力检测

采用 Zhang 等^[5]的滤纸片抑菌圈法测定不同柚子皮精油的抑菌效果。

1.9 数据处理

所有的数据均重复测定 3 次,结果取标准差,采用 Excel、Origin 软件对 GC-MS 数据进行分析处理,并进行聚类分析和主成分分析。

2 结果与分析

2.1 柚子皮精油的提取率对比分析

柚子皮精油的提取率如图 1 所示,不同品种的柚子皮精油提取率差异较大。长寿柚的精油提取率是最高的,其次是梅州柚,这两种的精油提取率超过了 1%。白市柚(S4)、衡阳柚(S6)、南康柚(S8)、合江柚(S9)的提取率超过了 0.8%。江永香柚(S2)、容县柚(S3)、黄金贡柚(S5)、宜昌柚(S12)的精油提取率在 0.4%~0.8%,而提取率低于 0.4%的只有金兰柚(S10)和红心柚(S11)。柚子皮精油的含量受柚子新鲜程度影响较大,随着存放时间的延长,柚子皮重部分精油会挥发而导致精油提取率下降。研究发现,未经处理的梅州柚(S1)存放至次年 3 月,精油提取率下降至 0.63%。同时实验对各柚子品种外黄皮称重测定,得出外黄皮占柚子总重量的质量数在 14.8%~16.3%之间,按照平均外黄皮 1%精油提取率计算,推测我国每年的柚子皮精油的产生量接近 1 万吨。

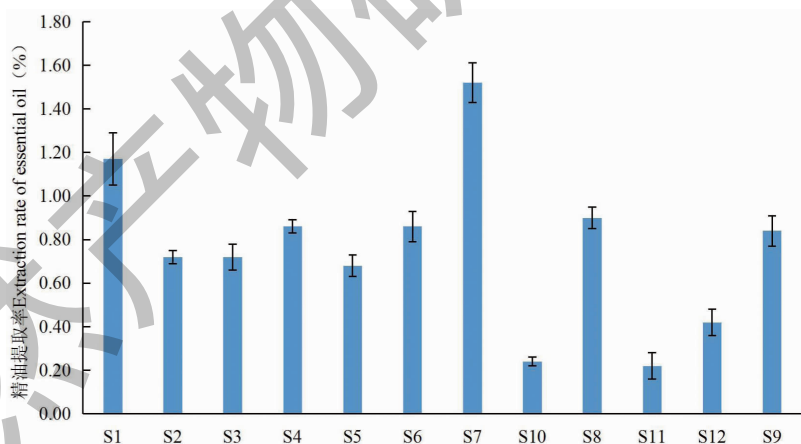


图 1 不同品种柚子皮精油提取率对比

Fig. 1 Comparison of the extraction rate of essential oil from different varieties of pomelo peel

2.2 柚子皮精油成分的 GC-MS 检测分析

采用 GC-MS 对 12 种柚子皮精油的化学成分进行了分析,得到典型总离子流图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,柚子皮精油组成中,*D*-柠檬烯含量占据绝对的优势。由于柚子皮精油组成非常的复杂,有些含量非常低的组分,定性可能会出现误差,同时含量非常低的组分对精油功能的贡献度也有限,因

此本研究中仅对相对质量百分含量大于 0.02% 的组分进行了鉴定。12 种柚子皮精油中一共鉴定出 35 种相对质量百分含量大于 0.02% 的化学物质,具体结果如表 2 所示。该结果与 Song 等^[4]通过水蒸气蒸馏法提取柚子皮精油并通过 GC-MS 检测出 35 种化学物质相类似。12 种柚子皮精油含有的共同组分有 α -蒎烯、 β -蒎烯、 β -月桂烯、 β -水芹烯、*D*-柠檬

烯、罗勒烯、桉烯、芳樟醇。*D*-柠檬烯的相对质量百分含量是所有品种柚子皮精油中最高的,在 72.1%~94.2% 之间。*D*-柠檬烯在宜昌柚(S12)和金兰柚皮精油(S10)中含量相对较低,而在南康柚(S8)和梅州柚(S1)皮精油中含量均超过 94%。这与 Liu 等^[3]发现的 *D*-柠檬烯的相对含量都成分在 82% 左右相一致。此外, β -崖柏烯、 γ -松油烯、葎草烯、 α -依兰油烯、正癸醛、*L*-香芹酮是黄金贡柚(S5)所特有的成分;3-羟基-十二酸、异胆酸乙酯则是衡阳柚

(S6)所特有的成分;香叶烯醇、葎草烯环氧化物是江永香柚(S2)所特有的成分;乙酸缩二乙醇是宜昌柚(S12)所特有的组分,且此物质相对质量百分含量达到 24.01%;江西南康柚(S8)精油由于 *D*-柠檬烯含量高,导致其他组分的相对百分含量下降,鉴定出的化学成分最少,只有 5 种;而黄金贡柚(S5)所含的化学成分最多,有 22 种。研究表明,这些成分的差异除受品种的影响外,种植环境、气候等生长的条件和采收时的时间也有一定的影响^[10]。

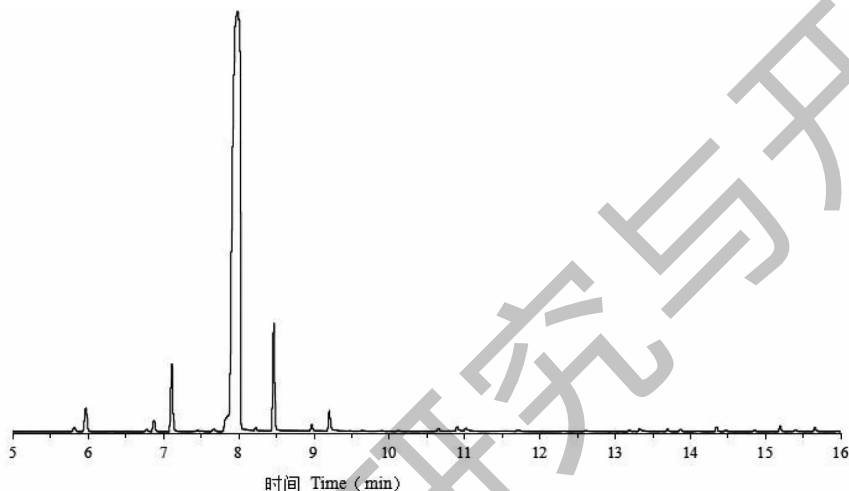


图 2 柚子皮精油(S5) GC-MS 总离子流图

Fig. 2 GC-MS total ion chromatogram of pomelo peel (S5) essential oil

表 2 不同品种柚子皮精油的化学成分及其相对质量分数

Table 2 Chemical composition and relative mass fraction of different varieties of pomelo peel essential oils

序号 No.	成分 Composition	分子量 Molecular weight	相对质量分数 Relative mass fraction (%)											
			S5	S2	S6	S7	S1	S3	S9	S2	S9	S11	S8	S10
1	β -崖柏烯 β -Thujene	136	-	-	-	-	0.18 ± 0.12	-	-	-	-	-	-	-
2	α -蒎烯 α -Pinene	136	0.72 ± 0.22	0.69 ± 0.12	0.73 ± 0.21	0.78 ± 0.38	1.63 ± 0.12	1.19 ± 0.11	1.16 ± 0.12	0.65 ± 0.12	1.44 ± 0.12	0.94 ± 0.12	0.77 ± 0.36	0.33 ± 0.11
3	桉烯 Sabinene	136	0.25 ± 0.11	0.04 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.08 ± 0.06	0.15 ± 0.04	0.07 ± 0.02	0.48 ± 0.11	0.15 ± 0.07	0.23 ± 0.12	0.30 ± 0.12	0.11 ± 0.04	0.38 ± 0.16
4	β -蒎烯 β -Pinene	136	0.69 ± 0.12	0.14 ± 0.04	0.73 ± 0.11	0.64 ± 0.36	0.69 ± 0.12	5.77 ± 0.36	1.81 ± 0.12	0.48 ± 0.36	0.58 ± 0.11	1.84 ± 0.36	0.78 ± 0.11	0.15 ± 0.11
5	β -月桂烯 β -Myrcene	136	3.20 ± 0.36	3.37 ± 0.36	3.17 ± 0.12	3.72 ± 0.31	3.92 ± 0.12	3.80 ± 0.12	4.56 ± 0.36	2.13 ± 0.11	3.27 ± 0.36	3.82 ± 0.12	4.84 ± 0.36	2.02 ± 0.12
6	α -水芹烯 α -Cresserene	136	0.04 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.09 ± 0.07	0.06 ± 0.02	0.16 ± 0.08	0.02 ± 0.01	0.07 ± 0.01	-	-	-	-	-
7	α -松油烯 α -Terpinene	136	-	-	0.03 ± 0.02	-	0.17 ± 0.10	-	-	-	-	-	-	-
8	<i>D</i> -柠檬烯 <i>D</i> -Limonene	136	94.26 ± 0.36	92.32 ± 0.42	92.52 ± 0.36	92.86 ± 0.47	84.27 ± 0.42	86.48 ± 0.24	89.70 ± 0.42	94.21 ± 0.12	86.21 ± 0.12	83.16 ± 0.36	89.57 ± 0.39	72.07 ± 0.47
9	反式 β -罗勒烯 <i>trans</i> β -Ocimene	136	0.31 ± 0.12	0.25 ± 0.14	0.30 ± 0.14	0.15 ± 0.10	-	-	1.09 ± 0.32	-	0.35 ± 0.17	0.89 ± 0.12	0.34 ± 0.12	0.26 ± 0.14

2.3 柚子皮精油的抗氧化能力分析

DPPH·具有单电子,其醇溶液显紫色,能在517 nm处产生强吸收的特性^[11]。当柚子皮精油中

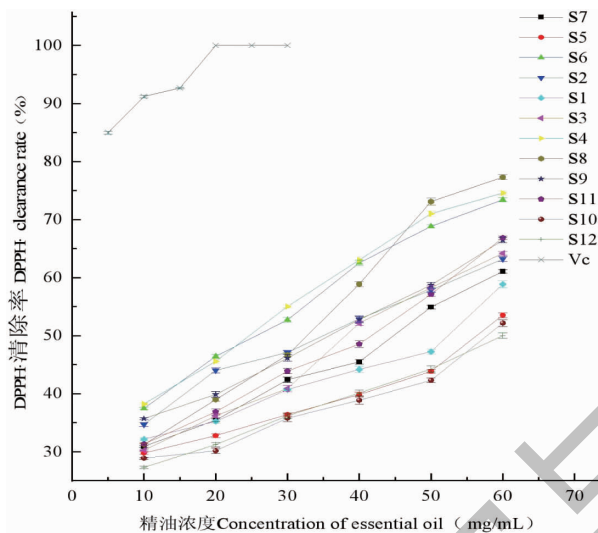


图3 不同浓度柚子皮精油对 DPPH·清除率的影响

Fig. 3 Effects of different concentrations of pomelo peel essential oil on DPPH· clearance

由图3可知,不同品种的柚子皮精油对 DPPH·的清除效果都呈现的是正相关性,即随着柚子皮精油浓度的上升,DPPH·的清除率越来越大,并且当柚子皮精油浓度达到60 mg/mL时,所有的柚子皮精油的 DPPH·清除率都在50%以上。但是从整体上来看,柚子皮精油的 DPPH·的清除率远小于 Vc 的清除能力,而对比不同品种的柚子皮精油的 DPPH·清除率,白市柚(S4)和衡阳柚(S6)的 DPPH·清除率是高于其他10种柚子品种,黄金贡柚(S5)、宜昌柚(S12)的 DPPH·清除率则是略低于其他所有柚子品种。12种柚子皮精油对 DPPH·的半抑制浓度 IC_{50} 值从低到高依次为白市柚(S4)(25.12 mg/mL)、衡阳柚(S6)(25.67 mg/mL)、江永香柚(S2)(35.00 mg/mL)、容县柚(S3)(38.09 mg/mL)、红心柚(S11)(41.68 mg/mL)、南康柚(S8)(42.71 mg/mL)、合江柚(S9)(45.82 mg/mL)、长寿柚(S7)(44.78 mg/mL)、金兰柚(S10)(47.80 mg/mL)、梅州柚(S1)(52.41 mg/mL)、宜昌柚(S12)(53.40 mg/mL)、黄金贡柚(S5)(56.36 mg/mL)。Hao等^[9]也对柚子精油的抗氧化性做了检测,得出的其 IC_{50} 值为23.22 mg/mL,这与本文的衡阳柚(S1)与白市柚(S4)的 IC_{50} 值相当。最后结论为衡阳柚(S1)与白市柚(S4)的抗氧化能力相对较好,宜昌柚(S12)和黄金贡柚(S5)的抗氧化能力相对较差,但是都具

有自由基清除剂存在时,会与 DPPH·中单电子配对,从而使其吸收减弱,其褪色程度与其接受的电子数呈定量关系。

有一定的抗氧化性能。L-抗坏血酸(Vc)对 DPPH·的半抑制浓度 IC_{50} 值则为0.21 mg/mL,所测的12种柚子皮精油的抗氧化能力与 Vc 对比,都有较大差距。

2.4 柚子皮精油的抑菌能力分析

由于部分柚子皮精油的提取率较低,原料数量有限,提取得到的精油量较少,不足开展抑菌能力分析实验,因此本研究最终选定了7种柚子皮精油,探讨柚子皮精油的抑菌能力。本研究选用茄科劳尔氏菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌作为抑菌实验的目标微生物,其中茄科劳尔氏菌、大肠杆菌为革兰氏阴性菌,金黄色葡萄球菌为革兰氏阳性菌。采用滤纸圆片法测定抑菌圈直径^[12],实验结果如表3所示。

从表3可以看出,七种柚子皮精油对大肠杆菌均未显示出明显的抑菌活性,仅有少数几种精油对金黄色葡萄球菌表现出一定的作用,而大多数精油对茄科劳尔氏菌表现出较好的抑制作用。对茄科劳尔氏菌抑制作用最明显的是长寿柚(S7),其次是黄金贡柚(S5)和白市柚(S4);对金黄色葡萄球菌抑制作用最明显的是容县柚(S3)。横向比较衡阳柚(S6)对三种菌的抑制作用都是最低的,其次是广东梅州柚(S1),对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制作用几乎没有;而广西容县柚(S3)对茄科劳尔氏菌和金黄色葡萄球菌都有较好的抑制作用,其次是白

表 3 柚子皮精油对三种菌的抑菌能力对比

Table 3 Comparison of antibacterial ability of pomelo peel essential oil against three kinds of bacteria

柚子皮精油 Pomelo peel essential oil	抑菌圈直径 Inhibition zone diameter (mm)		
	大肠杆菌 <i>Escherichia coli</i>	茄科劳尔氏菌 <i>Ralstonia solanacearum</i>	金黄色葡萄球菌 <i>Staphylococcus aureus</i>
S1	+	++	+
S2	+	++	+
S3	+	++	++
S4	+	++	+
S5	+	+	+
S6	+	+	+
S7	+	++	+
Vc	+	++	+

注:抑菌圈直径为 6 mm 表示无抑菌性;6~12 mm 为较敏感,记为“+”;12~20 mm 为敏感,记为“++”。

Note: The inhibition zone diameter of 6 mm indicates no inhibition; 6-12 mm for a little sensitive, marked as "+"; 12-20 mm is sensitive, marked as "++".

市柚(S4)和湖南江永柚(S2),而重庆长寿柚(S7)和广东梅州柚(S1)则都偏重于抑制茄科劳尔氏菌。该结论与 Zhang 等^[12]得出的:梁平柚、香柚、文旦柚、沙田柚的柚子皮精油对酵母菌、霉菌的抑制作用较为明显,对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌的抑制作用不太明显的结论有一定的相似度;于 He^[13]研究的柚子精油对枯草芽孢杆菌无抑菌作用,对沙门氏菌有一定的抑菌作用有一定的补充。总体上看柚子皮精

油中有着一定的抑菌物质,对特定的菌种有着较好的抑菌效果。

2.5 综合分析

2.5.1 柚子皮精油的主成分分析(PCA)

通过对上述不同柚子皮精油的抗氧化能力和抑菌能力的效果差异分析,并结合 GC-MS 的分析结果,将 GC-MS 的分析结果通过 Origin 软件将其绘制成图 4 柚子皮精油的主成分分析图-双标图。

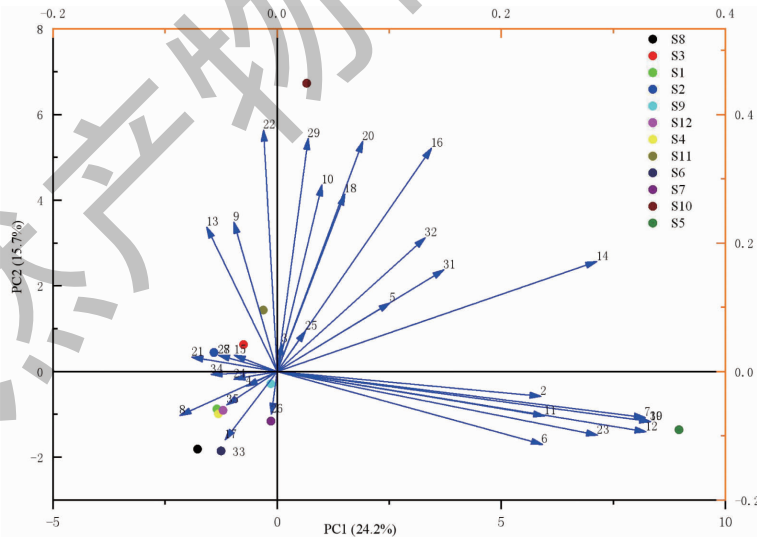


图 4 柚子皮精油的主成分分析图

Fig. 4 Principal component analysis of pomelo peel essential oil

注:图 4 中的编号所代表的化合物与表 2 相同。Note: The numbers in Fig. 4 represent the same compounds in Table 2.

从 Origin 软件对数据处理的 PCA 分值图可以看出 12 种柚子皮精油的成分差异和变异度大小。用 Origin 软件对数据进行对数转换加中心化格式化

处理^[14],得到柚子皮精油的主成分分析图-双标图。参考 A 等^[15]的主成分分析十个要点问题,从图 4 的 PCA 模型可以看出江永香柚(S2)和容县柚(S3)具

有一定的相似度,梅州柚(S1)、白市柚(S4)以及宜昌柚(S12)具有一定的相似度,长寿柚(S7)和衡阳柚(S6)具有一定的相似度,只有金兰柚(S10)和其他11种柚子品种具有较大的差异。结合这12种柚子皮精油的抗氧化能力差异分析,可以得出白市柚(S4)和广东梅州柚(S1)之所以抗氧化能力强,可能是由于其精油的化学成分中柠檬醛、柠檬烯、香叶烯醇、橙花醇、反式-柠檬醛的化学含量较其他柚子皮精油的含量高,而黄金贡柚(S5)之所以抗氧化能力差则是因为相应成分含量低的原因,这与图4的PCA分值图相一致,并且这与Wu等^[16]探索的*D*-柠檬烯具有较强的抗氧化能力相一致,和Li等^[17]探索的柠檬醛也同样具有较强的抗氧化能力相一致。

柚子皮精油的抑菌能力的差异从PCA图中可以得到相照应,从上述抑菌研究中发现最主要有抑菌作用的是容县柚(S3),其次是江永香柚(S2)、白市柚(S4)、梅州柚(S1),最差的依旧是黄金贡柚(S5),这充分的和主成分分析图相一致,从而我们可以探索到,具有一定抑菌作用的化学成分可能是*D*-柠檬烯、柠檬醛、反式-柠檬醛、芳樟醇、 α -松油醇、香叶烯醇、橙花醇。这与Xia等^[18]研究的柠檬醛的抑菌特性相一致,还有与Guo等^[19]研究的芳樟醇对大肠杆菌的抑菌作用机制相一致,这充分体现了其结果和本研究的相似性。

2.5.2 柚子皮精油成分的层次聚类图分析

柚子皮精油的最主要成分都是*D*-柠檬烯,而柚子皮精油活性的差异,主要来源于其他成分的种类和含量。研究中将除*D*-柠檬烯之外的剩余的成分进行层次聚类图分析,按照相关性聚类成5类,结果如图5。梅州柚(S1)、南康柚(S8)、白市柚(S4)、长寿柚(S7)、红心柚(S11)、容县柚(S3)和江永香柚(S2)距离比较接近,归为一类,其特点是*D*-柠檬烯含量较高。从图5上可以看出,白市柚(S4)和梅州柚(S1)距离很接近,表3中抑菌实验结果显示白市柚(S4)和梅州柚(S1)结果相近,与聚类分析结论一致。黄金贡柚(S5)与合江柚(S9)都因较高的 γ -松油烯含量,距离相近,而与其他种类柚子皮精油距离较远,归为第二类。衡阳柚(S6)、宜昌柚(S12)、金兰柚(S10)分别因其高的 β -蒎烯、乙缩醛二乙醇、 β -石竹烯含量,与其他柚子皮精油距离较远,而各自归为一类。从抗氧化实验结果可以看出,宜昌柚(S3)和金兰柚(S10)的效果相对较差,因此乙缩醛二乙醇、 β -石竹烯对柚子皮精油的抗氧化能力贡献较小。衡阳柚(S6)尽管*D*-柠檬烯含量相对较低,但其 β -蒎烯、 α -蒎烯含量相对较高,其抗氧化能力较强,因此可以判断 β -蒎烯、 α -蒎烯抗氧化效果至少与*D*-柠檬烯相当。

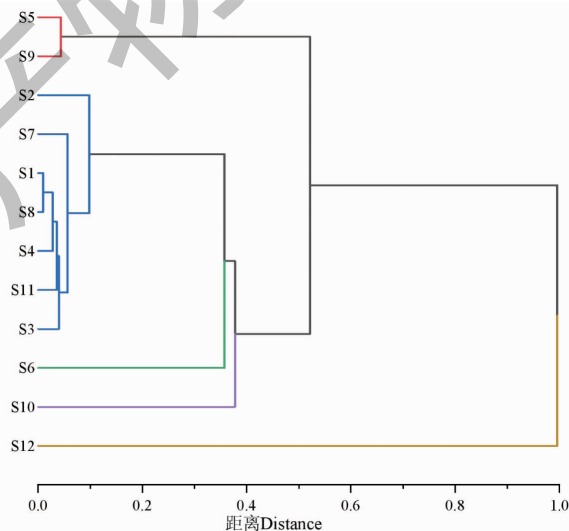


图5 柚子皮精油成分的聚类图

Fig. 5 Cluster plot of the components from pomelo peel essential oil

通过聚类图结合主成分分析图^[20],结合不同品种柚子皮精油的抗氧化能力和抑菌能力差异,判断*D*-柠檬烯、柠檬醛、芳樟醇、香叶烯醇等对抗氧化能

力和抑菌能力具有重要影响。这与Deng等^[21]研究葡萄柚精油对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌抗菌谱结论相一致。并且通过PCA图和层次聚类图的分

析,推断柚子皮精油中对抗氧化能力起到正相关作用的化学成分有:*D*-柠檬烯、 β -蒎烯、芳樟醇、石竹烯、香叶烯醇、柠檬醛。与抑菌能力有正相关性的化学成分有:*D*-柠檬烯、芳樟醇、石竹烯、香叶烯醇、柠檬醛、 α -水芹烯。综上所述,最主要的抗氧化和抑菌成分是 *D*-柠檬烯,其次带有一定的抗氧化能力和抑菌能力的成分是芳樟醇、石竹烯、香叶烯醇、柠檬醛,另外附有一定抗氧化和抑菌能力的成分是 α -水芹烯,这些都有一定相关文献支持,可能含有一定抗氧化和抑菌能力的成分有罗勒烯、 β -桉叶油醇。

3 讨论与结论

本文采用水蒸气蒸馏法提取 12 种柚子皮精油,并采用 GC-MS 分析对比了精油成分,一共鉴定出 35 种化学成分,主要是萜烯类和萜烯类氧化物。萜烯类含量最多的是 *D*-柠檬烯,其次是 β -月桂烯、 α -蒎烯和 β -蒎烯。萜烯类氧化物主要有芳樟醇、香叶烯醇、橙花醇、乙酸橙花酯等。通过抗氧化能力和抑菌能力测试实验,结合 PCA 和层次聚类图分析,判断出最具有抗氧化效果和抑菌效果的成分依次为 *D*-柠檬烯、柠檬醛、芳樟醇,而石竹烯、香叶烯醇、 α -水芹烯具有一定的抗氧化和抑菌能力。

近几十年来,植物精油因其天然具有抗氧化性、抑菌性、抗肿瘤性以及消炎性等一系列药理作用,并且因其是天然无污染而备受关注。但是不同来源植物精油的成分差异很大,而成分的差异就会体现到产品活性的差异。橘子皮、柚子皮等芸香科柑橘属,其精油的主要成分是 *D*-柠檬烯,柠檬烯的抑菌和抗氧化作用已有较多文献证明,而不同品种柑橘属精油的活性的差异,则是受非柠檬烯成分的种类和含量的影响。本研究筛选出了柠檬醛、芳樟醇,而石竹烯、香叶烯醇、 α -水芹烯等一系列具有抑菌及抗氧化活性的成分,但是涉及的柑橘属果皮精油种类有限,抑菌实验针对的微生物种类有限,活性测试也仅限于抑菌和抗氧化。下一步研究将扩大品种的范围,形成柑橘属精油成分小型数据库,并将活性测试扩展到常见的药物活性等。

参考文献

- 1 Wang YF. Study on antitumor activity of pomelo peel polysaccharides[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology(天津科技大学),2016.
- 2 Wang HJ. Study on adsorption performance of modified pomelo peel on typical pollutants[D]. Zhengzhou: Zhengzhou U-

- iversity(郑州大学),2022.
- 3 Liu HC, An KJ, Fu MQ, et al. Molecular distillation and GC-MS volatile component determination of pomelo peel essential oil prepared by three methods[J]. Sci Technol Food Ind(食品工业科技),2019,40:1-12.
- 4 Song P, Song YD. Study on the extraction of essential oil from shatian pomelo peel by different methods[J]. Stor Proc(保鲜与加工),2014,14:41-46.
- 5 Zhang FY, Ge GX, Liu ML, et al. Study on the constituents and antibacterial activities of four essential oils from pomelo peel[J]. Farm Prod Proc(农产品加工),2021,17:1-4.
- 6 Bagherian H, Ashtiani FZ, Fouladitajar A, et al. Comparisons between conventional, microwave-and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit[J]. Chem Eng Process,2011,50:1237-1243.
- 7 Lan-phi NT, Vy TT. Chemical composition, antioxidant and antibacterial activities of peels' essential oils of different pomelo varieties in the south of Vietnam[J]. Int Food Res J, 2015,22:2426-2431.
- 8 Geng W. Analysis of fatty acid composition and content of buckwheat seed oil[J]. Chem Eng(化学工程师),2015,29:29-31.
- 9 Hao WF, Tian YH, Dong F, et al. Component analysis and antioxidant activity of essential oils from large basil and pomelo[J]. Food Ind(食品工业),2021,42:206-211.
- 10 OYEDEJI A. Chemical Profiling, toxicity and anti-inflammatory activities of essential oils from three grapefruit cultivars from kwazulu-natal in South Africa[J]. Molecules,2021,26:3387-3387.
- 11 Peng J. Study on the formation mechanism of texture quality of brittle strips of dried carrots with differential pressure flash steaming[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences(中国农业科学院),2019.
- 12 Zhang J, Wang Y, Zhang F, et al. Determination of inhibitory activity of *Artemisia annua* extract on mold by filter paper sheet method[J]. Hubei Agr Sci(湖北农业科学),2009,48:1153-1154.
- 13 He Y, Du J, Ren D, et al. Preparation of nanosilver with antioxidant and antibacterial properties by pomelo peel extract[J]. Food Ferm Ind(食品与发酵工业),2022,48:165-172.
- 14 Li J, Zhong B, Yao FX, et al. Analysis of essential oil components in three types of pomelo peel by headspace gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Res Dev(食品研究与开发),2020,41:173-180.