

HS-SPME-GC-MS与ROAV相结合的4种柑橘果皮精油关键香气物质分析

李丽¹, 蒋景龙², 胡佳乐¹, 师一璇¹, 黄佩¹, 丁德宽³

(1. 陕西理工大学化学与环境科学学院, 陕西省催化基础与应用重点实验室, 陕西汉中 723001)
(2. 陕西理工大学生物科学与工程学院, 陕西汉中 723001)(3. 城固县果业技术指导站, 陕西汉中 723200)

摘要: 采用顶空-固相微萃取-气相色谱质谱联用法(HS-SPME-GC-MS)对4种柑橘果皮精油挥发性物质的组成和含量进行分析鉴定, 结合相对气味活度值(Relative Odor Activity Value, ROAV)对4种柑橘果皮精油中的关键香气成分进行分析, 以期对柑橘果皮精油品质评价与发掘特殊香气柑橘精油提供依据。结果表明, 4种柑橘果皮精油共鉴定出62种挥发性成分, 包括13种单萜、14种倍半萜、5种烷烃、12种醇类、8种醛类、4种酯类、3种酮类、2种醚类和1种酸类。4种柑橘果皮精油均以单萜化合物相对含量最高(83.00%~91.93%)。按照化合物组成, 可将4种柑橘分为2个化学类型: 柠檬烯/ γ -萜品烯型和柠檬烯/ β -萜烯型。ROAV法从4种柑橘果皮精油中筛选出24种关键香气物质, 其中北京柠檬果皮精油中风味贡献最大的物质为紫苏醛, 关键香气物质共10种; 温州蜜柑、酸橙和枳椇果皮精油中风味贡献最大的物质均为芳樟醇, 关键香气物质分别为12种、20种和20种。这些关键香气物质对柑橘果皮精油的香气品质起着重要的作用。

关键词: 柑橘果皮; 精油; 顶空-固相微萃取; 挥发性成分; 相对气味活度值

文章编号: 1673-9078(2024)05-221-230

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.5.0139

Analysis of Key Aroma Compounds in Essential Oils from the Fruit Peels of Four Citrus Varieties by HS-SPME-GC-MS Combined with Relative Odor Activity Value

LI Li^{1*}, JIANG Jinglong², HU Jiale¹, SHI Yixuan¹, HUANG Pei¹, DING Dekuan³

(1. Shaanxi Province Key Laboratory of Catalytic Foundation and Application, School of Chemical & Environmental Sciences, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)
(2. School of Biological Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)
(3. Chenggu Fruit Industry Technical Guidance Station, Hanzhong 723200, China)

Abstract: To provide the basis for the quality evaluation of citrus peel essential oils and the discovery of special aroma citrus essential oils, the composition and content of volatile substances in the essential oil from the fruit peels of

引文格式:

李丽, 蒋景龙, 胡佳乐, 等. HS-SPME-GC-MS与ROAV相结合的4种柑橘果皮精油关键香气物质分析[J]. 现代食品科技, 2024, 40(5): 221-230.

LI Li, JIANG Jinglong, HU Jiale, et al. Analysis of key aroma compounds in essential oils from the fruit peels of four citrus varieties by hs-spme-gc-ms combined with relative odor activity value [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(5): 221-230.

收稿日期: 2023-02-13

基金项目: 陕西省科技厅项目(2022NY-141); 陕西省教育厅协同中心项目(21JY006); 陕西理工大学秦巴生物资源与生态环境重点实验室(培育)“市校共建”科研专项(SXC-2305)

作者简介: 李丽(1985-), 女, 硕士, 实验师, 研究方向: 天然产物研究与开发, E-mail: lilisense@126.com

four citrus varieties were analyzed by headspace-solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GCMS), along with relative odor activity values (ROAVs) of the key aroma components in four kinds of citrus peel essential oils. The results showed that a total of 62 volatile compounds were identified from the essential oils of four citrus cultivars, including 13 monoterpene, 14 sesquiterpene, 5 alkanes, 12 alcohols, 8 esters, 4 aldehydes, 3 ketones, 2 ethers and 1 acid. Among the four citrus peel essential oils, the content of monoterpene (83.00%~91.93%) was the highest. According to the compound composition, the four citrus species can be divided into two chemical types: limonene/ γ -terpinene type and limonene//3-carene type. Twenty-four key aroma compounds were screened from four citrus peel essential oils by ROAV, among which perillaldehyde was the most important flavor contributor in the essential oils of *Citrus meyerii* Y. Tan., and there were 10 key aroma substances. Linalool was the most important flavor contributor in the essential oils of *Citrus unshiu* Marc., *Citrus aurantium* L. and *Citrus wilsonii* Tanaka, and there were 12, 20 and 20 key aroma components, respectively. These key aroma components play important roles in the aroma quality of citrus peel essential oils.

Key words: citrus peel; essential oil; headspace solid phase microextraction; volatile organic compounds; relative odor activity value

中国是世界上最早种植柑橘的国家，种植历史悠久，种植面积和产量均居世界首位^[1]。柑橘的种质资源丰富，柑橘属主要分为枸橼[*Citrophorum* (Tanaka)]、宽皮柑橘[*Sinocitrus* (Tseng)]、橙[*Aurantium* (L.)]、柚[*Cephalocitrus* (Tanaka)]等4大类^[2]。香味是柑橘风味中重要的品质，作为香味挥发性物质的柑橘精油存在于柑橘果皮的微油胞中^[3]。据国家统计局数据，我国柑橘2021年产量5 595.61万t^[4]，按照柑橘果皮占柑橘全果重30%~50%、柑橘精油占鲜果的0.5%~2%计算^[3]，年产柑橘果皮超过1 600万t，年产柑橘精油高达8万t，是目前产量最大的天然香精油。

柑橘精油挥发性物质包括萜类、酯类、醇类、醛类等，具有令人愉悦的独特芳香风味，这些组成物质具有抗菌、防腐、消炎及抗癌等多种功效，被广泛运用于食品、化妆品和医疗行业中^[5-7]。近年来柑橘香气物质的研究已成为研究的热点，涉及香气物质的提取及检测、香气物质的组成及不同品种柑橘香气物质的比较等^[8-10]。随着柑橘种植业与加工业的快速发展，柑橘副产品的综合利用已成为柑橘产业的重点发展方向。柑橘工业发达国家柑橘资源实现了全利用，但我国柑橘副产品利用率极低，部分直接被丢弃、掩埋或焚烧^[11]，柑橘精油成分不明确、关键技术缺乏等是我国柑橘副产品利用率低的主要原因。近年来，对柑橘精油的开发利用也已经受到广泛重视，柑橘精油销售量占精油总销售量的40%~50%^[12]。研究发现，精油作为一种植物源天然防腐剂，是一种挥发性很好的保鲜剂，可以有效减少食源性疾病的发生，延长食品货架期^[13]。植物精油的

开发和应用将不断得到拓展，作为绿色、天然的食品保鲜剂拥有更加广阔的应用前景。柑橘精油产业发展需要优良香味品质的柑橘品种，香气性状由挥发性物质种类或含量决定，由于研究材料的不统一、香气物质提取、检测及分析方法的差异，难以系统比较不同类型柑橘果实香气的特征性组分，哪些物质对不同类型柑橘香气差异有贡献，还需要进一步的研究。

本研究以陕南柑橘综合试验站种质资源圃相同生境下3个不同类型柑橘品种：北京柠檬（柠檬类）、温州蜜柑（宽皮柑橘类）和酸橙（酸橙类）及陕西南缘1个地方品种枳椇为研究对象，枳椇是重要的地方资源，其树木和果实与柚类比较相似，但枳椇的属性目前尚未分类，也有人将其归类为香椇、酸橙、枳实，关于其果皮精油的研究尚未见报道。采用顶空-固相微萃取-气相色谱质谱联用法（HS-SPME-GC-MS）技术对4种柑橘果皮精油的挥发性成分进行分析比较，筛选出其关键香气成分，为柑橘果皮精油品质评价和发掘特殊香气柑橘精油提供理论依据，同时利用其挥发性成分的组成特征和相对含量进行物种亲缘关系分析，为地方品种枳椇的分类和鉴定提供一定的参考。

1 材料及方法

1.1 材料

本实验所用北京柠檬（*Citrus meyerii* Y. Tan.）、温州蜜柑（*Citrus unshiu* Marc.）、酸橙（*Citrus aurantium* L.）和枳椇（*Citrus wilsonii* Tanaka）果实（图1）于2021年11月2日采自陕西省汉中市城固

县陕南柑橘综合试验站 (33° 09' N, 107° 20' E), 海拔高度为 553 m。根据代表性采样原则^[14], 选择树龄一致、长势相近的健康植株, 各柑橘 3 株, 随机选择树冠中部周边大小一致、无病害的果实。

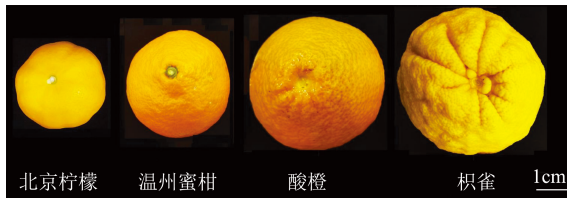


图 1 4 种柑橘果实

Fig.1 Fruit of four citrus varieties

1.2 主要仪器设备

安捷伦 7890B-5977B 顶空气相色谱-质谱联用仪及 20 mL 顶空提取瓶、色谱柱: DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 美国 Agilent 公司; 固相微萃取及萃取头: 50/30 μm DVB/CAR/PDMS (光纤长度: 1 cm), 美国 Supelco 公司; EYELA 旋转蒸发器 N-1300D, 东京理化; SL-J010 粉碎机, 广东苏兰电器有限公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 郑州长城科工贸有限公司; ME104E 电子分析天平, 梅特勒-托利多。

1.3 方法

1.3.1 4种柑橘果皮精油提取

将柑橘样品洗净晾干后, 剥下果皮, 去掉果皮中果皮 (白层) 后, 粉碎至 4~5 mm, 加入 2% (m/m) 氯化钠, 搅拌均匀, 放入 5 000 mL 圆底瓶中, 水蒸气蒸馏提取 48 h 直至挥发油含量不再增加, 正己烷萃取, 旋转蒸发浓缩备用^[14]。柑橘果皮精油含量计算公式如下:

$$B = \frac{V \times D}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

B —柑橘果皮精油含量, %;

V —精油体积, mL;

D —精油比重, 0.85;

m —柑橘果皮质量, g。

1.3.2 柑橘果皮精油挥发性成分的萃取富集方法

将 20 μL 样品 +1 mL 乙醇进行稀释, 放入 20 mL 顶空瓶中, 盖盖密封。放入集热式恒温加热磁力搅拌器中, 在 40 °C 条件下孵育 15 min 后, 使用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头顶空吸附

40 min 后, 将萃取头插入 GC 进样口, 解析 5 min^[15]。

1.3.3 气相色谱-质谱联用分析

进样温度: 250 °C; 分流比: 5:1; 载气: 氦气 (99.999%); 流量: 1 mL/min; 柱温: 35 °C 保持 5 min, 以 3 °C/min 升至 180 °C 保持 1 min; 以 5 °C/min 升至 240 °C 保持 1 min; 接口温度: 280 °C; 离子源温度: 230 °C; 四级杆温度: 150 °C; 电离方式: EI+, 70 eV; 扫描方式: 全扫描; 质量范围: 33~350 AMU/s^[15]。

检测出的挥发性物质通过计算机检索与 NIST 05 标准谱库对照, 选匹配度大于 80 % 的物质。通过正构烷烃计算各挥发性物质的保留指数 (Retention Index, RI)^[16], 并结合 MS 谱图及相关文献^[17-19]进行比对, 对各挥发性成分进行定性。定量通过色谱峰面积归一化法计算各化学成分的相对百分含量。

1.4 结合相对气味活度值 (Relative Odor Activity Value, ROAV) 分析 4 种柑橘果皮精油的主要香气物质

通过计算 ROAV^[20], 确定挥发性物质对样品风味的贡献。ROAV > 1 的挥发性物质是样品中的主要风味物质, 0.1 < ROAV ≤ 1 的挥发性物质被认为对样品的整体风味起修饰作用。化合物中对样品风味贡献最大的 ROAV 设定为 100, 其余各组分的 ROAV 按下式计算:

$$E = \frac{C_A}{T_A} \times \frac{T_{stan}}{C_{stan}} \times 100 \quad (2)$$

式中:

E —相对气味活度值;

C_A —化合物 A 的相对百分含量;

T_A —化合物 A 的香气阈值, 可通过查阅文献得到 (mg/kg);

T_{stan} 及 C_{stan} —分别是对样品风味贡献最大的化合物的香气阈值和相对百分含量。

1.5 数据分析

使用 Excel 计算柑橘果皮精油含量, 进行原始数据处理, 所有样品均 3 次重复, 组间比较采用 t 检验, 实验结果均以平均值 ± 标准偏差 (mean ± S.D.) 表示, $P < 0.05$ 表示组间差异显著。采用 Origin 2019b 对 4 种柑橘果皮精油中的挥发性物质进行主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA) 并作图。使用 Origin 2019b 的 Heat Map Dendrogram 插件对检测到的挥发性物质绘制聚类热图。

2 结果与分析

2.1 4种柑橘果皮精油挥发性物质分析

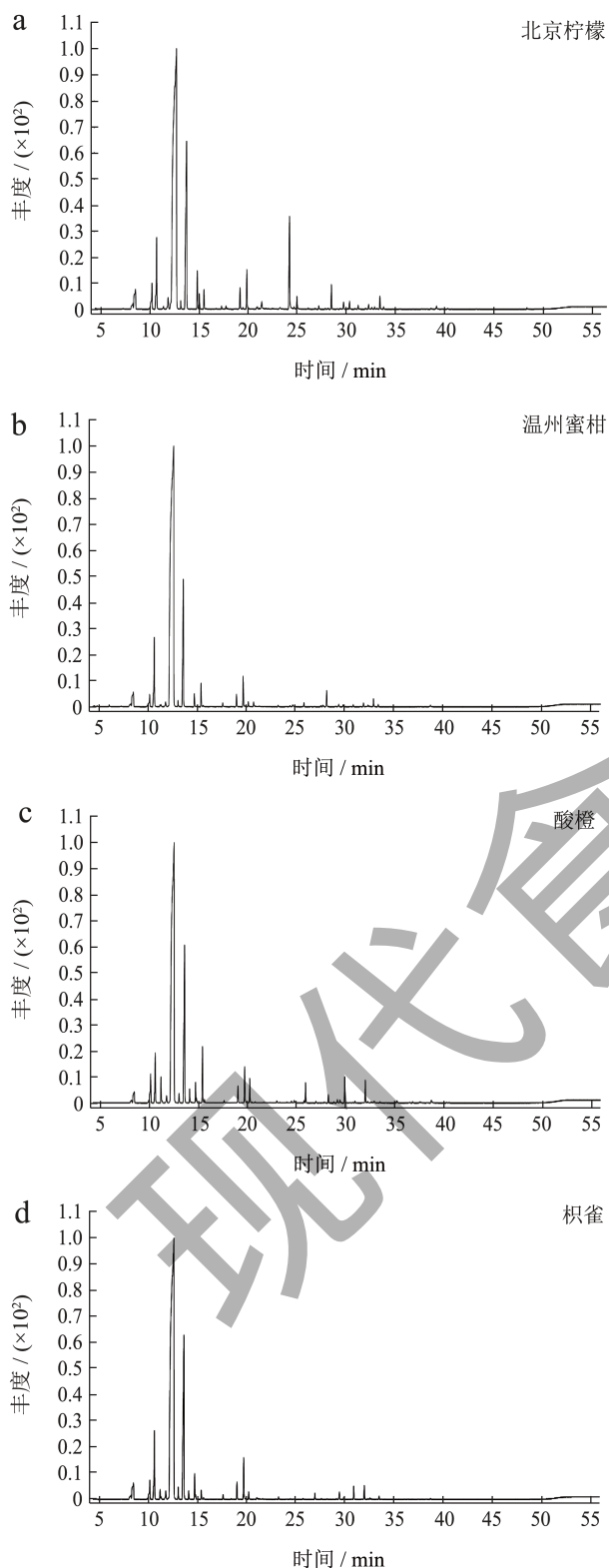


图 2 4 种柑橘果皮精油化学成分总离子流图

Fig.2 Total ion chromatograms of chemical composition of essential oils from four varieties of citrus peel

利用水蒸气蒸馏法对 4 种柑橘果皮精油进行提取, 通过 GC-MS 检测, 在北京柠檬、温州蜜柑、酸橙和枳雀的果皮精油中分别分离出 28、24、20 和 20 个主要色谱峰, 可明显区分 4 种柑橘果皮精油成分的总离子流图 (图 2)。

使用 NIST 2011 质谱谱库分别检索并比对各色谱峰, 使用面积归一法计算它们的相对含量。从 4 种柑橘果皮精油中共检测到 62 种挥发性物质 (表 1), 包括 13 种单萜、14 种倍半萜、5 种烷烃、12 种醇类, 8 种醛类、4 种酯类、3 种酮类、2 种醚类和 1 种酸类。柑橘精油挥发性物质种类和含量与遗传型、成熟度等因素有关, 不同品种柑橘果皮精油挥发性物质组成和含量存在明显差异^[18], 相反柑橘精油化学物质组成可揭示不同柑橘品种的遗传差异^[19]。北京柠檬果皮精油共检测到 102 种化合物, 其中鉴定出 47 种, 鉴定出化合物数量最多, 鉴定出的成分占检测出成分的 46.08%; 其次是酸橙果皮精油共检测到 115 种化合物, 鉴定出 43 种, 鉴定出的成分占检测出成分的 37.39%; 温州蜜柑果皮精油共检测到 95 种化合物, 鉴定出 42 种, 鉴定出的成分占检测出成分的 44.21%; 枳雀果皮精油共检测到 111 种化合物, 鉴定出 34 种, 鉴定出的成分占检测出成分的 30.63%。4 种柑橘果皮精油均为单萜化合物种类最多且含量最高, 北京柠檬、温州蜜柑、酸橙和枳雀果皮精油单萜化合物种类分别为 11 种、12 种、10 种和 10 种, 其次是倍半萜 (7~11 种)、醇类 (6~10 种)、醛类 (4~7 种)、酯类 (1~4 种)、烷烃 (1~4 种)、酮类 (1~3 种)、醚类 (0~2 种) 和酸类 (0~1 种) (图 3)。

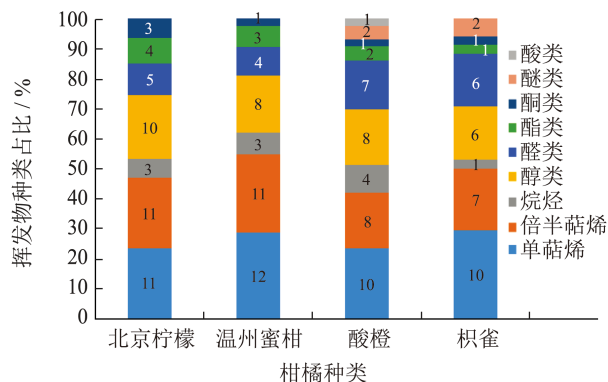


图 3 4 种柑橘果皮精油挥发性物质种类占比

Fig.3 The proportion of volatile substances of essential oils from four varieties of citrus peels

表 1 4种柑橘果皮精油挥发性成分及相对含量

Table 1 Compounds and relative content of volatile substances of essential oils from four varieties of citrus peels

序号	保留时间/min	化合物	保留指数	分子式	分类	相对含量/%			
						北京柠檬	温州蜜柑	酸橙	枳椇
1	4.447	辛烷	624	C ₈ H ₁₈	烷烃	0.04 ± 0.01 ^a	0.05 ± 0.01 ^a	—	—
2	6.036	2-己烯醛	854	C ₆ H ₁₀ O	醛类	—	0.09 ± 0.01	—	—
3	7.282	壬烷	898	C ₉ H ₂₀	烷烃	0.05 ± 0.01 ^b	0.07 ± 0.02 ^b	0.32 ± 0.03 ^a	0.02 ± 0.00 ^b
4	8.281	α-侧柏烯	926	C ₁₀ H ₁₆	单萜烯	0.55 ± 0.03 ^a	0.36 ± 0.03 ^a	—	0.48 ± 0.04 ^a
5	8.544	环荜烯	943	C ₁₀ H ₁₆	单萜烯	2.19 ± 0.06 ^a	2.07 ± 0.17 ^a	1.45 ± 0.05 ^b	2.12 ± 0.08 ^a
6	10.010	β-水芹烯	975	C ₁₀ H ₁₆	单萜烯	—	0.01 ± 0.00 ^b	0.17 ± 0.06 ^a	0.08 ± 0.03 ^b
7	10.032	桉烯	978	C ₁₀ H ₁₆	单萜烯	—	0.16 ± 0.08	—	—
8	10.225	β-蒎烯	984	C ₁₀ H ₁₆	单萜烯	1.48 ± 0.12 ^b	0.84 ± 0.07 ^c	2.07 ± 0.09 ^a	0.83 ± 0.06 ^c
9	10.703	β-月桂烯	989	C ₁₀ H ₁₆	单萜烯	3.28 ± 0.29 ^{bc}	4.03 ± 0.25 ^a	2.75 ± 0.11 ^c	3.62 ± 0.36 ^b
10	11.272	辛醛	1 004	C ₈ H ₁₆ O	醛类	—	—	1.10 ± 0.16 ^a	0.38 ± 0.04 ^b
11	11.396	α-水芹烯	1 011	C ₁₀ H ₁₆	单萜烯	0.16 ± 0.02 ^a	0.12 ± 0.03 ^a	0.13 ± 0.02 ^a	0.14 ± 0.03 ^a
12	11.863	α-蒎品烯	1 018	C ₁₀ H ₁₆	单萜烯	0.70 ± 0.04 ^a	0.37 ± 0.05 ^b	0.50 ± 0.02 ^{ab}	—
13	12.556	D-柠檬烯	1 032	C ₁₀ H ₁₆	单萜烯	62.02 ± 0.39 ^a	74.69 ± 0.53 ^a	62.51 ± 0.36 ^a	68.27 ± 0.44 ^a
14	13.146	3-萜烯	1 021	C ₁₀ H ₁₆	单萜烯	12.92 ± 0.15 ^a	0.27 ± 0.17 ^c	0.42 ± 0.06 ^b	0.48 ± 0.03 ^b
15	13.694	γ-蒎品烯	1 057	C ₁₀ H ₁₆	单萜烯	1.42 ± 0.05 ^c	8.40 ± 0.24 ^b	12.09 ± 0.18 ^a	13.55 ± 0.21 ^a
16	14.210	反式-氧化芳樟醇(呋喃)	1 071	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	醚类	—	—	0.67 ± 0.04 ^a	0.35 ± 0.02 ^b
17	14.827	4-萜烯	1 088	C ₁₀ H ₁₆	单萜烯	0.54 ± 0.05 ^b	0.61 ± 0.02 ^b	0.91 ± 0.06 ^a	1.04 ± 0.08 ^a
18	14.918	顺式-氧化芳樟醇(呋喃)	1 093	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	醚类	—	—	0.24 ± 0.03 ^a	0.22 ± 0.04 ^a
19	15.590	芳樟醇	1 102	C ₁₀ H ₁₈ O	醇类	0.69 ± 0.04 ^c	1.04 ± 0.13 ^b	2.86 ± 0.23 ^a	0.39 ± 0.02 ^c
20	15.735	壬醛	1 106	C ₉ H ₁₈ O	醛类	—	0.06 ± 0.01 ^b	0.18 ± 0.02 ^a	0.07 ± 0.01 ^b
21	16.073	甲酸芳樟酯	1 115	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	酯类	0.01 ± 0.00 ^b	0.10 ± 0.02 ^a	—	—
22	17.308	对薄荷-1,3,8-三烯	1 128	C ₁₀ H ₁₄	单萜烯	0.02 ± 0.00	—	—	—
23	17.437	薄荷二烯醇	1 132	C ₁₀ H ₁₆ O	醇类	0.01 ± 0.00 ^a	0.03 ± 0.00 ^a	—	—
24	17.636	樟脑	1 155	C ₁₀ H ₁₆ O	酮类	0.14 ± 0.02	—	—	—
25	17.754	β-蒎品醇	1 173	C ₁₀ H ₁₈ O	醇类	0.06 ± 0.01 ^c	0.20 ± 0.00 ^a	0.13 ± 0.03 ^b	0.21 ± 0.05 ^a
26	17.904	香茅醛	1 153	C ₁₀ H ₁₈ O	醛类	0.01 ± 0.00 ^a	—	0.02 ± 0.00 ^a	—
27	18.855	辛酸	1 169	C ₈ H ₁₆ O ₂	酸类	—	—	0.03 ± 0.00	—
28	19.193	4-蒎烯醇	1 187	C ₁₀ H ₁₈ O	醇类	0.82 ± 0.06 ^a	0.61 ± 0.04 ^a	0.86 ± 0.09 ^a	0.75 ± 0.05 ^a
29	19.913	α-蒎品醇	1 202	C ₁₀ H ₁₈ O	醇类	1.66 ± 0.10 ^a	1.55 ± 0.14 ^a	1.96 ± 0.09 ^a	2.02 ± 0.22 ^a
30	20.305	罗勒烯醇	1 206	C ₁₀ H ₁₈ O	醇类	0.03 ± 0.00 ^a	0.03 ± 0.00 ^a	—	—
31	20.407	癸醛	1 208	C ₁₀ H ₂₀ O	醛类	0.07 ± 0.00 ^c	0.23 ± 0.04 ^b	1.15 ± 0.08 ^a	0.32 ± 0.04 ^b
32	20.616	乙酸辛酯	1 210	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	酯类	0.10 ± 0.03 ^a	—	0.06 ± 0.01 ^b	—
33	20.944	反式-香茅醇	1 219	C ₁₀ H ₁₆ O	醇类	—	0.26 ± 0.03	—	—
34	21.529	香茅醇	1 233	C ₁₀ H ₂₀ O	醇类	0.36 ± 0.02	—	—	—
35	21.824	柠檬醛	1 259	C ₁₀ H ₁₆ O	醛类	0.02 ± 0.00 ^a	—	0.04 ± 0.00 ^a	0.03 ± 0.00 ^a
36	22.072	香芹酮	1 250	C ₁₀ H ₁₄ O	酮类	0.08 ± 0.01 ^a	—	—	0.02 ± 0.00 ^b
37	22.404	香叶醇	1 253	C ₁₀ H ₁₈ O	醇类	0.12 ± 0.05 ^a	—	0.07 ± 0.01 ^b	0.17 ± 0.04 ^a
38	23.489	紫苏醛	1 318	C ₁₀ H ₁₄ O	醛类	4.98 ± 0.37 ^a	0.10 ± 0.04 ^b	0.03 ± 0.00 ^c	0.13 ± 0.03 ^b

续表 1

序号	保留时间 /min	化合物	保留指数	分子式	分类	相对含量/%			
						北京柠檬	温州蜜柑	酸橙	枳椇
39	24.687	十三烷	1 321	C ₁₃ H ₂₈	烷烃	0.53 ± 0.03 ^a	0.06 ± 0.01 ^b	0.09 ± 0.01 ^b	—
40	24.971	2-羟基-5-甲基苯乙酮	1 328	C ₉ H ₁₀ O ₂	酮类	0.01 ± 0.00 ^b	0.16 ± 0.03 ^a	0.12 ± 0.04 ^a	—
41	25.986	γ-榄香烯	1 332	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	0.05 ± 0.00 ^b	0.09 ± 0.03 ^a	0.11 ± 0.03 ^a	0.05 ± 0.01 ^b
42	26.137	δ-榄香烯	1 334	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	0.01 ± 0.00 ^c	0.20 ± 0.03 ^b	0.99 ± 0.05 ^a	—
43	26.819	乙酸香草酯	1 364	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	酯类	0.14 ± 0.02 ^a	0.03 ± 0.00 ^b	—	—
44	27.195	乙酸香叶酯	1 378	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	酯类	0.04 ± 0.00 ^c	0.04 ± 0.00 ^c	0.09 ± 0.01 ^b	0.28 ± 0.02 ^a
45	27.877	α-萜澄茄烯	1 382	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	0.04 ± 0.00 ^a	0.06 ± 0.02 ^a	—	0.05 ± 0.00 ^a
46	28.161	α-红没药烯	1 388	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	0.93 ± 0.13 ^a	0.06 ± 0.01 ^b	—	—
47	28.483	β-榄香烯	1 390	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	—	0.80 ± 0.07 ^a	0.40 ± 0.00 ^b	—
48	29.053	十四烷	1 398	C ₁₄ H ₃₀	烷烃	—	—	0.06 ± 0.01	—
49	29.418	十二醛	1 407	C ₁₂ H ₂₄ O	醛类	0.32 ± 0.02 ^a	—	0.22 ± 0.01 ^a	0.05 ± 0.00 ^b
50	29.729	丁香烯	1 416	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	0.04 ± 0.00 ^c	0.14 ± 0.01 ^b	0.18 ± 0.02 ^b	0.40 ± 0.01 ^a
51	30.159	甘香烯	1 428	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	0.31 ± 0.00 ^b	—	1.30 ± 0.06 ^a	0.08 ± 0.01 ^c
52	31.190	β-法尼烯	1 442	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	0.01 ± 0.00 ^c	0.11 ± 0.03 ^b	0.10 ± 0.02 ^b	0.58 ± 0.06 ^a
53	32.280	β-可巴烯	1 465	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	0.01 ± 0.00 ^d	0.20 ± 0.04 ^c	1.17 ± 0.08 ^a	0.64 ± 0.05 ^b
54	33.010	α-衣兰油烯	1 481	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	—	0.02 ± 0.00 ^b	0.07 ± 0.01 ^a	—
55	33.134	α-雪松烯	1 485	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	0.53 ± 0.03	—	—	—
56	33.306	α-法尼烯	1505	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	—	0.40 ± 0.03	—	—
57	33.424	β-红没药烯	1517	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	0.10 ± 0.01	—	—	—
58	33.800	δ-杜松烯	1526	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	0.01 ± 0.00 ^b	0.12 ± 0.03 ^a	—	0.16 ± 0.02 ^a
59	35.556	橙花叔醇	1565	C ₁₅ H ₂₆ O	醇类	—	—	0.15 ± 0.02	—
60	37.156	十六烷	1606	C ₁₆ H ₃₄	烷烃	—	—	0.08 ± 0.03	—
61	38.214	桉叶醇	1637	C ₁₅ H ₂₆ O	醇类	0.05 ± 0.02 ^b	—	0.20 ± 0.01 ^a	—
62	39.089	α-毕澄茄醇	1659	C ₁₅ H ₂₆ O	醇类	0.16 ± 0.02 ^a	0.02 ± 0.00 ^c	0.03 ± 0.00 ^c	0.07 ± 0.01 ^b

注：同行不同小写字母表示具有显著性差异 (P < 0.05)。

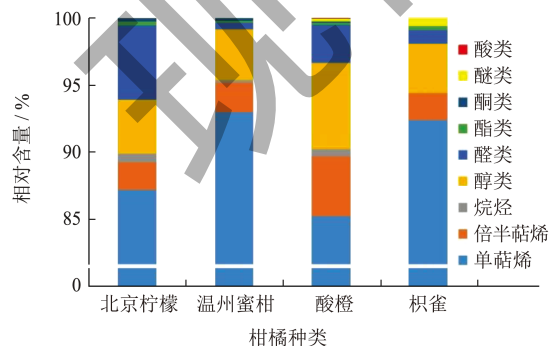


图 4 4 种柑橘果皮精油挥发性物质含量占比

Fig.4 The content ratio of volatile substances of essential oils from four varieties of citrus peels

4 种柑橘果皮精油单萜化合物含量远远高于其他类型化合物。北京柠檬、温州蜜柑、酸橙

和枳椇单萜烯化合物含量分别占有所有化合物的 85.28%、91.93%、83.00% 和 90.61%，其次是醇类 (3.61%~6.26%)、倍半萜烯 (1.96%~4.32%)、醛类 (0.48%~5.40%)、烷烃 (0.02%~0.62%)、酯类 (0.15%~0.29%)、酮类 (0.02%~0.23%)、醚类 (0~0.57%) 和酸类 (0~0.03%) (图 4)。

2.2 4 种柑橘果皮精油挥发性物质热图分析

将 62 种挥发性物质使用 Origin 2019b 的 Heat Map Dendrogram 插件绘制聚类热图 (图 5)，4 种柑橘果皮精油挥发性物质温州蜜柑和枳椇聚为 1 类与酸橙聚为 1 类，最后与北京柠檬聚为 1 类。说明枳椇和温州蜜柑果皮精油挥发性物质组成及含量相近，与北京柠檬果皮精油挥发性物质组成及含

量差异较大。62种挥发性物质根据变化趋势的类型基本上可以分为5大类，化合物（I）中D-柠檬烯在4种柑橘果皮精油中含量比较接近；辛烷、罗勒烯醇在北京柠檬和温州蜜柑果皮精油中含量较高， α -侧柏烯和环萜烯在北京柠檬、温州蜜柑和枳椇果皮精油中含量均较高；2-己烯醛、桉烯、反式-香茅醇、 α -法尼烯、甲酸芳樟酯、薄荷二烯醇、 β -月桂烯和 α -萜澄茄烯在温州蜜柑果皮精油中含量均最高，这些化合物在酸橙果皮精油中含量均较低或未检测到；化合物（II）在酸橙果皮精油中含量最高，其余3个品种果皮精油中含量较低或未检测到；化合物（III）在4种柑橘果皮精油中含量比较接近；化合物（IV）在北京柠檬果皮精油中含量最高，其余3个品种果皮精油中含量较低或未检测到；化合物（IV）在枳椇果皮精油中含量最高，其余3个品种果皮精油中含量较低或未检测到。

我国柑橘资源丰富，分布范围广，彼此之间均能自然杂交等，使得柑橘分类学研究困难，植物精油成分可用于研究柑橘分类学，柑橘的起源等^[21]，本研究通过柑橘果皮精油挥发性成分发现枳椇和温州蜜柑、酸橙接近，可以和北京柠檬区分。

2.3 4种柑橘果皮精油挥发性物质比较分析

4种柑橘果皮精油共有的化合物有21种，其中有8种单萜、5种醇类、4种倍半萜、2种醛类、1种烷烃和1种酯类，分别是D-柠檬烯、3-萜烯、 γ -萜品烯、紫苏醛、 β -月桂烯、环萜烯、 α -萜品醇、 β -蒎烯、4-萜烯醇、芳樟醇、4-萜烯、 α -水芹烯、癸醛、 α -萜澄茄醇、壬烷、 β -萜品醇、 γ -榄香烯、乙酸香叶酯、丁香烯、 β -法尼烯、 β -可巴烯。这21种化合物在北京柠檬、温州蜜柑、枳椇和酸橙中的含量分别占所有化合物总含量的92.65%、95.43%、91.32%和95.91%，说明4种柑橘果皮精油主要成分相同，只是这些各自具有独特气息的精油成分以不同比例组合在一起，形成了各种精油独特的有识别度的芳香气味。天然风味和芳香来源于多个化合物的复杂混合物。

维恩图直观地呈现4种柑橘果皮精油挥发性物质重叠情况（图6）。北京柠檬独有的化合物有5种，为对薄荷-1,3,8-三烯、樟脑、香茅醇、 α -雪松烯和 β -红没药烯；温州蜜柑独有的化合物有4种，为2-己烯醛、桉烯、反式-香茅醇和 α -法尼烯；酸橙独有的化合物有4种，为辛酸、十四烷、橙花叔醇和十六烷。这些特有化合物可能对柑橘果皮的特征

香气起到修饰作用。

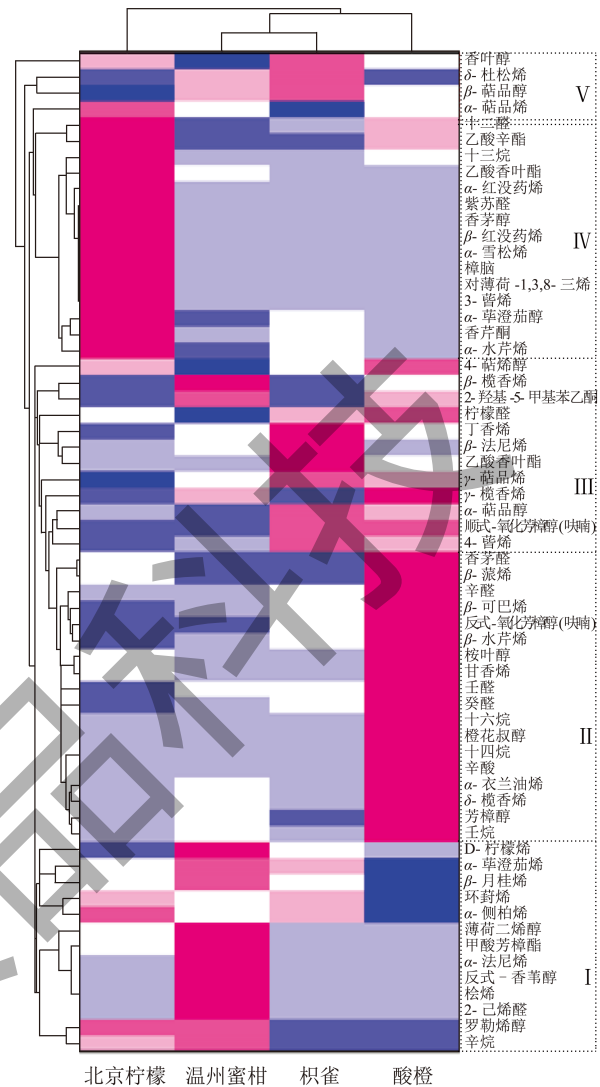


图5 4种柑橘果皮精油挥发性物质聚类热图

Fig.5 Clustering heat map of volatile substances of essential oils from four varieties of citrus peels

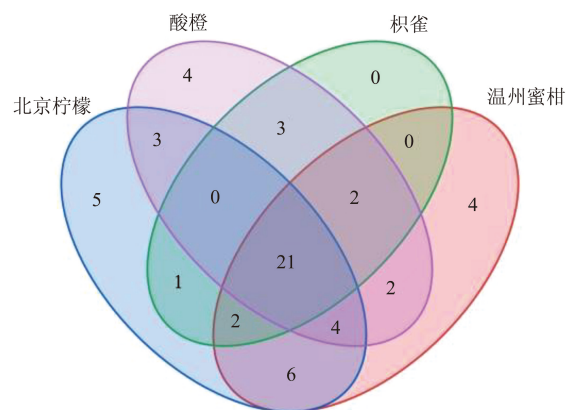


图6 4种柑橘果皮精油挥发性物质维恩图

Fig.6 Venn diagram of volatile substances of essential oils from 4 varieties of citrus peels

对4种柑橘果皮精油挥发性成分PCA分析(图7)发现,PC1和PC2解释了44.0%和32.0%的差异,4种柑橘果皮精油挥发性成分组内样品距离较近,表明组内挥发性成分相似度均较高;组间距离相对较远,表明组间挥发性成分能够区分开。从载荷图中可以看出4种柑橘果皮精油中62种挥发性物质的相对含量情况,挥发性成分的灰色箭头离样本越近,表明在这种样本中的相对含量越高,箭头越长代表组间差异越大。

4种柑橘果皮精油主要成分中D-柠檬烯含量显著高于其他化合物。柑橘中最主要的挥发性物质为萜烯类物质,萜烯类物质的共同前体为异戊烯焦磷酸(Isopentenyl Diphosphate, IPP),进而被分别催化形成单萜、倍半萜等的直接前体物质牻牛儿焦磷酸、法尼基焦磷酸等萜烯类物质,IPP主要是通过甲基赤磷酸糖醇和甲羟戊酸途径合成,直接合成基因是萜烯合酶基因(Terpene Synthase, TPS)^[22]。大多数TPS基因在柑橘果实的发育前期都有较高水平的表达,但随着果实发育进入成熟阶段以后,这些TPS基因的表达水平逐渐降低甚至不表达,而柠檬烯合成酶基因一直保持很高水平的表达,这解释了柑橘果皮精油中柠檬烯含量很高的原因^[23]。

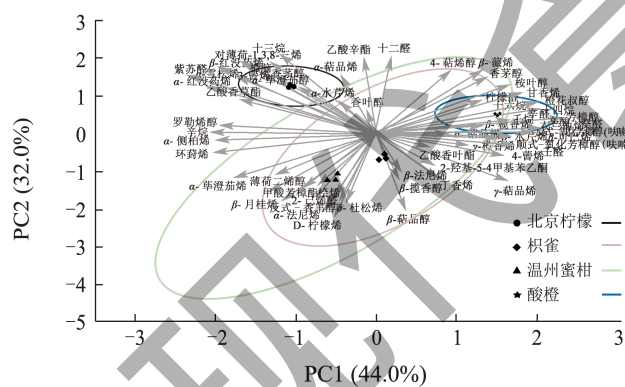


图7 4种柑橘果皮精油挥发性物质PCA分析

Fig.7 PCA analysis of volatile substances of essential oils from 4 varieties of citrus peel

Lota等^[11]通过对16种柑橘果皮精油的化学成分进行分析,将其分为宽皮柑橘分为柠檬烯型、柠檬烯/ γ -萜品烯型和乙酸芳樟酯/柠檬烯型3个主要化学类型。Fanciullino等^[24]对15种宽皮柑橘果皮精油化学成分进行分析,将其分为柠檬烯型和柠檬烯/ γ -萜品烯型2个化学类型,并且前者数量多于后者。本研究对4种柑橘果皮精油进行GC-MS分析,发现4种柑橘果皮精油含量有明显差异,北京柠檬

以D-柠檬烯(62.02%)和3-萜烯(12.92%)为主要成分,为D-柠檬烯型/ β -萜烯化学型;温州蜜柑、酸橙和枳雀以D-柠檬烯(74.69%、62.51%和68.27%)和 γ -萜品烯(8.40%、12.09%和13.55%)为主要成分,为D-柠檬烯型/ γ -萜品烯化学型。4种柑橘果皮精油挥发性物质都是D-柠檬烯含量最高,相对含量为62.02%~74.69%。这与冯璐璐等^[14]、陈婷婷等^[25]报道的柠檬、橙、宽皮柑橘果皮精油挥发性物质组成和含量基本相似。

2.4 结合ROAV法分析4种柑橘果皮精油关键香气物质

目前,大多数植物油香味的研究均采用GC-MS,该方法只能从化学成分和含量上对其挥发性物质进行阐述,但并非所有挥发性成分都有助于柑橘果皮精油的特征香味,有的成分相对含量较高,但其气味阈值较高,使得其香气活度值相应低,不能对整体特征香味产生显著影响,相反某些成分相对含量低,但由于其气味阈值非常低,其所具有的香气活度值就较高,对整体特征香气的贡献也大,ROAV方法可以结合GC-MS分析结果快速筛选关键香味化合物。本实验根据查阅文献^[20,26,27]的感觉阈值计算出柑橘果皮精油挥发性物质的ROAV值,温州蜜柑、酸橙和枳雀果皮精油中风味贡献最大的物质是芳樟醇,北京柠檬果皮精油中风味贡献最大的物质是紫苏醛。一般认为ROAV>1的挥发性物质是样品中的关键风味物质^[28],4种柑橘果皮精油共筛选到24种关键香气物质(表2),其中北京柠檬果皮精油的关键香气物质共10种:紫苏醛、芳樟醇、3-萜烯、 β -蒎烯、香茅醇、D-柠檬烯、香叶醇、 α -萜品醇、乙酸辛酯和 β -月桂烯;温州蜜柑果皮精油的关键香气物质共12种:芳樟醇、D-柠檬烯、 β -蒎烯、 α -萜品醇、 γ -萜品烯、紫苏醛、甲酸芳樟酯、 β -月桂烯、 β -萜品醇、环萜烯、癸醛和3-萜烯;酸橙果皮精油的关键香气成分共14种:芳樟醇、 β -蒎烯、D-柠檬烯、 α -萜品醇、 γ -萜品烯、香叶醇、辛醛、乙酸辛酯、反式-氧化芳樟醇(呋喃)、癸醛、 β -月桂烯、柠檬醛、紫苏醛和香茅醛;枳雀果皮精油的关键香气物质共20种:芳樟醇、D-柠檬烯、香叶醇、 β -蒎烯、 α -萜品醇、 γ -萜品烯、紫苏醛、 β -月桂烯、乙酸香叶酯、辛醛、反式-氧化芳樟醇(呋喃)、柠檬醛、 β -萜品醇、顺式-氧化芳樟醇(呋喃)、3-萜烯、癸醛、环萜烯、香芹酮、 β -水芹烯和4-萜烯醇。

表 2 4种柑橘果皮精油中主要香气成分及其嗅觉描述

Table 2 Main aroma components and olfactory descriptions of essential oils from four varieties of citrus peel

序号	化合物	分类	香气阈值(水)/(mg/kg)	气味描述 ^[26,27]	ROAV			
					北京柠檬	温州蜜柑	酸橙	枳椇
1	环萜烯	单萜烯	4.6	类似樟脑的香气	0.29 ± 0.02 ^c	1.60 ± 0.13 ^b	0.41 ± 0.04 ^c	4.37 ± 0.43 ^a
2	β -水芹烯	单萜烯	0.5	黑胡椒香、薄荷香	—	0.07 ± 0.00 ^c	0.44 ± 0.16 ^b	1.52 ± 0.57 ^a
3	β -蒎烯	单萜烯	0.14	松木香、树脂香	6.37 ± 0.51 ^c	21.34 ± 1.78 ^b	19.13 ± 0.83 ^b	56.25 ± 4.07 ^a
4	β -月桂烯	单萜烯	1.86	清淡的香脂气、青草、柑橘香气	1.06 ± 0.09 ^d	7.71 ± 0.48 ^b	1.91 ± 0.08 ^c	18.46 ± 1.84 ^a
5	辛醛	醛类	0.32	香草味、橘子味	—	—	4.45 ± 0.65 ^b	11.27 ± 1.19 ^a
6	D-柠檬烯	单萜烯	10	柑橘柠檬香气	3.74 ± 0.02 ^d	26.57 ± 0.19 ^b	8.08 ± 0.05 ^c	64.77 ± 0.42 ^a
7	3-萜烯	单萜烯	0.77	强烈的松木样香气	10.11 ± 0.12 ^a	1.25 ± 0.79 ^c	0.71 ± 0.10 ^d	5.91 ± 0.37 ^b
8	γ -萜品烯	单萜烯	2.39	柑橘柠檬香气	0.36 ± 0.01 ^d	12.50 ± 0.35 ^b	6.54 ± 0.10 ^c	53.79 ± 0.83 ^a
9	反式-氧化芳樟醇(呋喃)	醚类	0.32	强烈的甜香、木香、具花香底韵	—	—	2.71 ± 1.62 ^b	10.38 ± 0.59 ^a
10	顺式-氧化芳樟醇(呋喃)	醚类	0.32	强烈的甜香、木香、具花香底韵	—	—	0.97 ± 0.12 ^b	6.52 ± 1.19 ^a
11	芳樟醇	醇类	0.037	花香、青香、木香、甜香	11.23 ± 0.65 ^b	100.00 ± 12.50 ^a	100.00 ± 8.04 ^a	100.00 ± 5.13 ^a
12	甲酸芳樟酯	酯类	0.04	新鲜香柠檬和柑橘类香气	0.15 ± 0.00 ^b	8.89 ± 1.78 ^a	—	—
13	β -萜品醇	醇类	0.3	松木和丁香似的香气	0.12 ± 0.02 ^d	2.37 ± 0.00 ^b	0.56 ± 0.13 ^c	6.64 ± 1.58 ^a
14	香茅醛	醛类	0.025	有强烈的香茅气味	0.24 ± 0.00 ^b	—	1.03 ± 0.00 ^a	—
15	4-萜烯醇	醇类	5	胡椒香和较淡的泥土香	0.10 ± 0.01 ^d	0.43 ± 0.03 ^b	0.22 ± 0.02 ^c	1.42 ± 0.09 ^a
16	α -萜品醇	醇类	0.33	松木和丁香似的香气	3.03 ± 0.18 ^d	16.71 ± 1.51 ^b	7.68 ± 0.35 ^c	58.07 ± 6.32 ^a
17	癸醛	醛类	0.65	青草味	0.06 ± 0.00 ^d	1.26 ± 0.22 ^c	2.29 ± 0.16 ^b	4.67 ± 0.58 ^a
18	乙酸辛酯	酯类	0.02	具柑橘、茉莉和桃子类香气	3.01 ± 0.90 ^a	—	3.88 ± 0.65 ^a	—
19	香茅醇	醇类	0.05	玫瑰花香及香叶气味	4.34 ± 0.24	—	—	—
20	柠檬醛	醛类	0.03	浓郁柠檬香味	0.40 ± 0.00 ^c	—	1.72 ± 0.00 ^b	9.49 ± 0.00 ^a
21	香芹酮	酮类	0.05	留兰香味	0.96 ± 0.12 ^b	—	—	3.79 ± 0.00 ^a
22	香叶醇	醇类	0.02	温和、甜的玫瑰花气息	3.61 ± 1.51 ^b	—	4.53 ± 0.65 ^b	80.64 ± 18.97 ^a
23	紫苏醛	醛类	0.03	紫苏香气、为辛香香气	100.00 ± 7.43 ^a	11.86 ± 4.74 ^c	1.30 ± 0.00 ^d	41.11 ± 9.49 ^b
24	乙酸香叶酯	酯类	0.15	玫瑰花香	0.16 ± 0.00 ^c	0.95 ± 0.00 ^b	0.78 ± 0.09 ^b	17.71 ± 1.26 ^a

注: 同行不同小写字母表示具有显著性差异 ($P < 0.05$)。

天然芳樟醇具有类似铃兰、百合花的香味, 气味纯正、幽雅, 因其具有抗菌、镇静、杀虫等功效应用于空气清新杀菌剂等领域^[29,30]。紫苏醛是从紫苏中提取的单萜类物质, 具有紫苏的香味, 属高级香料, 在食品和化妆品行业中广泛应用^[31], 因其具有显著的抗真菌、抗炎、抗氧化等作用越来越受关注^[32], 它还是中药上用来治疗重度抑郁症的重要成分^[33]。烃类物质 D-柠檬烯、 β -蒎烯、 γ -萜品烯、 β -月桂烯、3-萜烯、环萜烯和 β -水芹烯虽然阈值较高, 但在 4 种柑橘果皮精油中含量较高, 所以这 7 单萜类物质对果皮风味贡献较大, 是关键风

味成分。醛类、醇类和酯类物质普遍具有强烈的气味特征, 尽管含量低, 因其香气阈值一般较低, 对 4 种柑橘果皮风味也做出了较大的贡献。果实香气的形成可根据香气合成过程中底物种类的不同, 分为萜类代谢途径、脂肪酸代谢途径和氨基酸代谢途径。果实萜烯类物质主要由萜类代谢途径合成, 大部分的醇、醛、酮、酯类物质均以脂肪酸为前体通过脂肪酸代谢途径形成, 支链脂肪族醇、醛、酮和酯类等香气物质主要是通过氨基酸代谢途径形成, 不同的底物和酶活性会生成不同的香气物质, 从而决定了果实的香气^[34]。

3 结论

柑橘果皮精油挥发性物质组成和含量差异反应了不同品种间的遗传差异。本研究结果显示, 4种柑橘果皮精油挥发性物质组成枳椇和温州蜜柑相近, 这可能与品种间的遗传差异有关。本研究分析比较了4种柑橘果皮精油挥发性物质组成并筛选了其关键香气成分, 柑橘果皮挥发性成分组成及含量与柑橘品种、产地、树龄、栽培方式、管理技术、生长阶段等多种因素有关, 后续将扩大香气物质的研究范围、加大样本量, 进一步分析不同柑橘果皮中各特征香气物质对香气风味的贡献程度, 这对特殊香气资源的开发和利用具有重要意义。

参考文献

- [1] 李湘,江靖,李高阳,等. GC-IMS结合化学计量学分析不同采收处理对柑橘果皮挥发性化合物的影响[J]. 食品科学,2021,42(20):128-134.
- [2] 赵四清,段文宜,刘意隆,等. 香橙果实挥发性物质检测及分析[J]. 中国南方果树,2021,50(2):48-52.
- [3] 单杨,丁胜华,苏东林,等. 柑橘副产物资源综合利用现状及发展趋势[J]. 食品科学技术学报,2021,39(4):1-13.
- [4] 国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2021.
- [5] 张金磊,陈兴煌. 柑橘精油成分分析及对灰葡萄孢菌的抑制作用[J]. 现代食品科技,2022,38(1):315-322.
- [6] 王肖肖. 复合凝聚法制备柑橘精油微胶囊及其抑菌性能研究[D]. 上海:上海应用技术大学,2020.
- [7] 刘可. 赣南脐橙精油的提取及抑菌、抗癌活性研究[D]. 赣州:赣南师范大学,2019.
- [8] 金如月. 柑橘精油的优化提取及活性研究[D]. 上海:上海应用技术大学,2019.
- [9] 李勋兰,洪林,杨蕾,等. 11个柑橘品种果实营养成分分析与品质综合评价[J]. 食品科学,2020,41(8):228-233.
- [10] 胡梓妍,刘伟,何双,等. 基于HS-SPME-GC-MS法分析3种金橘的香气挥发性成分[J]. 食品科学,2021,42(16):176-184.
- [11] 蒋书歌. 柑橘精油纳米乳制备表征及其对金黄色葡萄球菌抗菌活性研究[D]. 长沙:湖南大学,2021.
- [12] 吴明尧. 基于季铵盐低共熔溶剂的柑橘精油脱萜过程研究[D]. 上海:华东理工大学,2021.
- [13] MEHRUNISA S, SAMINA M, MUHAMMAD B S. Prevalence of fungi in fresh tomatoes and their control by chitosan and sweet orange (*Citrus sinensis*) peel essential oil coating [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2021, 101(15): 1.
- [14] 冯璐璐,毛运芝,冉慧,等. 6种宽皮柑橘果皮精油GC-MS鉴定与组分差异分析[J]. 果树学报,2018,35(4):412-422.
- [15] 乔宇,谢笔钧,张妍,等. 三种温州蜜柑果实香气成分的研究[J]. 中国农业科学,2008,41(5):1452-1458.
- [16] 李勇慧,耿惠敏,李双双. 四种柑橘类果皮精油成分分析[J]. 现代食品科技,2019,35(4):264-272.
- [17] KARIM H, NESRINE Z, RAOUF C, 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.
- [18] TAO N G, LIU Y J, ZHANG J H, et al. Chemical composition of essential oil from the peel of *Satsuma mandarin* [J]. African Journal of Biotechnology, 2008, 7(9): 1261-1264.
- [19] MARIE-LAURE L, DOMINIQUE D R S, FELIX T, et al. Chemical variability of peel and leaf essential oils of 15 species of mandarins [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2000, 29(1): 77-104.
- [20] 里奥·范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编[M]. 北京:科学出版社,2018.
- [21] 张海朋. 不同柑橘种质挥发性物质谱分析及相关基因挖掘和验证[D]. 武汉:华中农业大学,2019.
- [22] NIEUWENHUIZEN N J, CHEN X Y, MINDY Y W, et al. Natural variation in monoterpene synthesis in kiwifruit: transcriptional regulation of terpene synthases by NAC and ethylene-insensitive3-like transcription factors [J]. Plant Physiol, 2015, 167(4): 1243-1258.
- [23] 刘小丰. 调控柑橘精油生物合成关键基因的挖掘[D]. 重庆:西南大学,2019.
- [24] ANNE-LAURE F, Felix T, FRANCOIS L, et al. Chemical variability of peel and leaf oils of mandarins [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2007, 21(2): 359-367.
- [25] 陈婷婷. 柑橘果实香气活性物质的确定及香气品质评价模型的建立[D]. 重庆:西南大学,2018.
- [26] 高夏洁,高海燕,赵镭,等. SPME-GC-MS结合OAV分析不同产区花椒炸花椒油的关键香气物质[J]. 食品科学,2022,43(4):208-214.
- [27] 陈卓. 新疆红花籽油特征挥发性香气分析在品控中的应用[D]. 石河子:石河子大学,2018.
- [28] 刘登勇,周光宏,徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法“ROAV”法[J]. 食品科学,2008,29(7):370-374.
- [29] 吴克刚,赵欣欣,段雪娟,等. 芳樟醇气相抗菌活性与作用机制[J]. 食品科学,2020,41(1):61-67.
- [30] PARK S N, LIM Y K, FREIRE M O, et al. Antimicrobial effect of linalool and α -terpineol against periodontopathic and cariogenic bacteria [J]. Anaerobe, 2012, 18(3): 369-372.
- [31] SHU T, KIRIAKE-YOSHINAGA A, SHIKANO H, et al. Localization analysis of essential oils in perilla herb (*Perilla frutescens* var. *crispa*) using derivatized mass spectrometry imaging [J]. Food Science & Nutrition, 2021, 9(5): 2779-2784.
- [32] MASUMOTO N, NISHIZAKI Y, MARUYAMA T, et al. Determination of perillaldehyde in perilla herbs using relative molar sensitivity to single-reference diphenyl sulfone [J]. Journal of Natural Medicines, 2019, 73(3): 566-576.
- [33] 刘欢,赵巨堂,邓丽娟,等. 柑橘类植物精油的提取及其应用研究进展[J]. 食品研究与开发,2021,42(20):173-179.
- [34] 周先艳. 云南和西藏地区枸橼资源香气评价及柠檬果外观缺陷的成因研究[D]. 武汉:华中农业大学,2020.