

## 不同采摘期德庆有机和非有机贡柑果皮挥发性风味物质差异分析

朱晓婷, 肖更生, 余元善, 温靖, 程丽娜, 刘雯雯, 徐玉娟, 傅曼琴

### Analysis of Volatile Flavor Compounds Differences in Organic and Non-organic Gonggan Mandarin Peel at Different Harvest Periods in Deqing County

ZHU Xiaoting, XIAO Gengsheng, YU Yuanshan, WEN Jing, CHENG Lina, LIU Wenwen, XU Yujuan, and FU Manqin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024100173>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 不同盐浓度东北农家酱挥发性风味物质的差异分析

Analysis on the Difference of the Volatile Flavor Compounds of Northeast Farmhouse Soybean Paste with Different Salt Concentrations

食品工业科技. 2022, 43(19): 356-363 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022010003>

#### 不同商用酿酒酵母对软枣猕猴桃果酒有机酸和挥发性物质的影响

Effect of Different Commercial *Saccharomyces cerevisiae* Strains on the Organic Acids and Aromatic Substances of *Actinidia arguta* Wines

食品工业科技. 2024, 45(20): 240-251 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023100235>

#### 基于GC-IMS分析不同成熟度百香果挥发性有机物的差异

Analysis of Difference Volatile Organic Compounds in Passion Fruit with Different Maturity via GC-IMS

食品工业科技. 2022, 43(15): 321-328 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021120148>

#### 不同烹饪方法对牛肉挥发性风味物质的影响

Effects of Different Cooking Methods on Volatile Flavor Compounds in Beef

食品工业科技. 2022, 43(10): 305-313 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021080198>

#### 温州蜜柑果肉不同成熟期及贮藏期挥发性物质变化

Changes in Volatile Compound Composition in Satsuma Mandarin Pulp during Different Ripening and Storage Periods

食品工业科技. 2025, 46(12): 352-359 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024080248>

#### 不同品种(系)马铃薯挥发性风味物质对比分析

Comparative Analysis of Volatile Flavor Compounds in Different Varieties (Lines) of Potatoes

食品工业科技. 2022, 43(9): 284-292 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021080141>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

朱晓婷,肖更生,余元善,等.不同采摘期德庆有机和非有机贡柑果皮挥发性风味物质差异分析[J].食品工业科技,2025,46(17):1-13. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024100173

ZHU Xiaoting, XIAO Gengsheng, YU Yuanshan, et al. Analysis of Volatile Flavor Compounds Differences in Organic and Non-organic Gonggan Mandarin Peel at Different Harvest Periods in Deqing County[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(17): 1-13. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024100173

·特邀主编专栏—地方特色食品:加工技术、感官品质、风味特性和营养健康(客座主编:易俊洁、和劲松、郭超凡)·

# 不同采摘期德庆有机和非有机贡柑果皮挥发性风味物质差异分析

朱晓婷<sup>1,2</sup>,肖更生<sup>2</sup>,余元善<sup>1</sup>,温靖<sup>1</sup>,程丽娜<sup>1</sup>,刘雯雯<sup>3</sup>,徐玉娟<sup>1,\*</sup>,傅曼琴<sup>1,\*</sup>

(1.广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所,农业农村部功能食品重点实验室,

广东省农产品加工重点实验室,广东广州 510610;

2.仲恺农业工程学院轻工食品学院,广东广州 510225;

3.广东省农业科学院农业质量标准与监测技术研究所,广东广州 510640)

**摘要:**为了解不同采摘期有机和非有机德庆贡柑果皮挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)变化规律及差异,采用全自动色差仪、电子鼻(Electronic Nose, E-nose)和顶空固相微萃取结合气相色谱质谱联用仪(Headspace Solid Phase Micro Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS)对其VOCs进行综合分析。结果显示,从9月份到次年1月份,贡柑果皮颜色由青绿逐渐向黄红转变,且有机贡柑果皮色泽呈现出更亮黄。HS-SPME-GC-MS检测出123种VOCs,以萜烯类、醇类、醛类、酯类和酮类为主。E-nose和GC-MS分析发现,W1W(硫化物和萜烯类)的响应值和萜烯类(以(+)-柠檬烯为主)的质量浓度均最高且逐月显著增加( $P<0.05$ ),同一月份有机贡柑果皮中W1W的响应值和萜烯类的质量浓度高于非有机贡柑果皮,表明果皮的柑橘香气随着果实的成熟而增加,同一月份有机贡柑果皮的柑橘香气更浓郁。不同采摘阶段的果皮样品可以有效地划分为青果皮(9~11月份)和黄果皮(12~次年1月份)。与青果皮阶段相比,黄果皮阶段贡柑果皮中醇类的质量浓度显著较低( $P<0.05$ )。有机和非有机贡柑果皮分别筛选出18种和15种差异VOCs(VIP>1),用于区分不同采摘期果皮样品。此外,共筛选出10种具有代表性的差异VOCs( $P<0.05$ ,VIP>1),可作为区分有机和非有机贡柑果皮样品的香气标记物。

**关键词:**贡柑果皮,不同采摘期,有机和非有机,挥发性风味物质,色泽

中图分类号:TS255.2

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2025)17-0001-13

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024100173



本文网刊:

## Analysis of Volatile Flavor Compounds Differences in Organic and Non-organic Gonggan Mandarin Peel at Different Harvest Periods in Deqing County

ZHU Xiaoting<sup>1,2</sup>, XIAO Gengsheng<sup>2</sup>, YU Yuanshan<sup>1</sup>, WEN Jing<sup>1</sup>,  
CHENG Lina<sup>1</sup>, LIU Wenwen<sup>3</sup>, XU Yujuan<sup>1,\*</sup>, FU Manqin<sup>1,\*</sup>

(1. Sericultural & Agri-food Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Guangdong Key Laboratory

收稿日期: 2024-10-17

基金项目: 广东省农业科学院食品营养与健康研究中心建设运行经费(XTXM202205);广州市科技计划项目(2023B03J1370);潮州市科技计划项目(202301NY01);广东省现代农业产业技术体系柑橘产业技术体系创新团队建设项目(2024CXTD10)。

作者简介: 朱晓婷(1991-),女,硕士研究生,研究方向:食品加工与安全,E-mail: 398753499@qq.com。

\*通信作者: 徐玉娟(1974-),女,博士,研究员,研究方向:农产品加工与贮藏,E-mail: guoshuxuyujuan@163.com。

傅曼琴(1985-),女,博士,研究员,研究方向:食品科学,E-mail: fumanqin84@126.com。

of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China;

2.College of Food Science and Technology, Zhongkai University of Agriculture  
and Engineering, Guangzhou 510225, China;

3.Institute of Quality Standard and Monitoring Technology for Agro-products, Guangdong  
Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** To investigate the changes and differences in the volatile organic compounds (VOCs) of Deqing Gonggan Mandarin (GM) peels from organic (OGM) and non-organic (NGM) cultivation at different harvest periods, a comprehensive analysis of their VOCs was evaluated using fully automated colorimeter, electronic nose (E-nose), and headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). The results indicated that from September to January of the following year, the color of GM peel gradually shifted from green to yellow-red, and the OGM peel exhibited a brighter yellow hue. The HS-SPME-GC-MS analysis identified a total of 123 VOCs, predominantly consisting of terpenes, alcohols, aldehydes, esters and ketones. The analysis by E-nose and GC-MS revealed that the response values of WIW (sulfides and terpenes) and the mass concentration of terpenes (dominated by (+) limonene) were both highest and showed a significant increase month by month ( $P<0.05$ ). With the same month, the mass concentration of terpenes in OGM peels was higher than in NGM peels. This indicated that the citrus aroma of the fruit peel intensified as the fruit matures, with OGM peels exhibiting a more pronounced citrus fragrance within each respective month. The peel samples collected at different harvest periods could be effectively categorized into green peel (from September to November) and yellow peel (from December to January of the following year). Compared with the green peel stage, the mass concentration of alcohols in the peel of GM was significantly lower in the yellow peel stage ( $P<0.05$ ). OGM and NGM peel were screened for 18 and 15 differential VOCs (VIP>1), which were used to discriminate between peel samples from different harvest periods. Additionally, ten representative differential VOCs ( $P<0.05$ , VIP>1) were screened out, which could serve as aroma markers to distinguish between OGM and NGM peel samples.

**Key words:** Deqing Gonggan Mandarin (GM) peels; different harvest periods; organic and non-organic; volatile flavor compounds; colour

德庆贡柑(Deqing Gonggan Mandarin, GM)是芸香科柑橘属中橘和橙的天然杂交品种<sup>[1]</sup>,果皮薄而易于剥离,果肉质地脆嫩而易于化渣,果汁甜度高而酸度低,果实具有很高的保健、医疗和经济价值<sup>[2]</sup>。其果皮香气风味丰富,从中提取的挥发性精油主要由单萜和倍半萜化合物及其含氧衍生物组成,具有广谱抗菌特性,可作为化学抗菌剂的天然替代品<sup>[3]</sup>。挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)参与了香气的形成,而香气通常被消费者用作质量、成熟度和新鲜度的指标<sup>[4]</sup>。贡柑采摘后在农副产品加工过程中会产生大量的果皮<sup>[2]</sup>。贡柑果皮香气清新,且在德庆当地有将贡柑皮加工制成陈皮的习惯,深受消费者青睐。不同采摘期对果皮香气有着显著影响。随着果实的成熟,其果皮中的VOCs会发生一系列变化,香气变得更加浓郁和复杂。这一过程涉及多种生物化学途径,包括萜烯类、醛类、醇类和其他VOCs的合成与释放,从而赋予成熟果实独特的香气特征。目前,关于不同采摘期柑橘果皮VOCs的研究主要集中在茶枝柑<sup>[5]</sup>、藏桔<sup>[6]</sup>、脐橙<sup>[7]</sup>、胡柚<sup>[8]</sup>等,但是对于不同采摘期贡柑果皮VOCs变化规律尚不清楚。因此,分析不同采摘期德庆贡柑果皮VOCs差异,对德庆贡柑副产物综合加工利用具有重要意义。

近年来,越来越多消费者选择既健康又环保的食品<sup>[9]</sup>。有机农业不使用化肥、杀虫剂和其他合成害虫防治物质,因此深受广大消费者的青睐。有机农业体系已被证实能够产出高质量的食品,并且这些食品

通常含有更高的植物化学物质含量<sup>[4]</sup>。贡柑果皮的营养、风味以及活性成分均受到种植环境和农艺因素(如气候、土壤质量和肥料施用)的影响。特别是,施用的肥料类型直接影响到果实的生物活性化合物和矿物质含量,这些成分在调节果实感官特性方面形成了错综复杂的相互作用<sup>[10]</sup>。有关研究发现,施肥类型(有机肥料和常规肥料)显著影响与风味相关的化合物水平<sup>[11]</sup>。例如,施用有机肥增加了草莓果实中特征挥发性酯类对果香的贡献<sup>[12]</sup>。相关研究表明,有机肥料(如粪便或堆肥<sup>[9]</sup>)起到生物刺激剂的作用,对果实的香气特性产生重大影响<sup>[10]</sup>。目前,关于有机和常规肥料对贡柑果皮VOCs的影响尚未见报道。

本研究以不同采摘期(9月到次年1月份)的德庆有机和非有机贡柑果皮为研究对象,借助全自动色差仪、电子鼻(Electronic Nose, E-nose)和顶空固相微萃取-气相色谱/质谱(Headspace Solid Phase Micro Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS),对其色差和VOCs进行综合分析比较,旨在为不同采摘期德庆有机和非有机贡柑果皮VOCs的差异及鉴别提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

贡柑样品采集信息见表1;28种烷烃混标(C<sub>5</sub>~C<sub>32</sub>) 上海安谱瑾氏标准技术服务有限公司;2-辛醇(色谱纯) 曼哈格生物科技有限公司。

GC-MS 7890-5977B-ODP 气相色谱-质谱联用

表 1 贡柑样品信息  
Table 1 Information of GM samples

产地	类型	施加肥料	采摘时间	采摘方式
中国广东省肇庆市德庆县官圩镇五福村(23.26°N, 111.80°E附近)的相邻果园,所有气候参数、生产和种植系统、贡柑树龄、植物密度和土壤条件都相同。	有机贡柑(OGM)	有机施肥:采用自主研发的高效有机肥(花生麸和鸭毛混合发酵液),施用时间为2月和8月各一次。防虫技术:不打农药,不喷除草剂,通过留草育草培养各类益虫,达到以虫防虫,同时通过叶面喷施有机肥,增强叶片的腊质层达到防虫的目的。	9月(O-9) 10月(O-10) 11月(O-11) 12月(O-12) 次年1月(O-1)	在生产基地的东、南、西、北、中5个采样点各选取5株果树,从2023年9月到2024年1月每月18日选取果形均匀、大小适中、表面光滑无虫蛀的鲜果采样,共25 kg,平均每棵树1 kg。
	非有机贡柑(NGM)	常规施肥:使用化学肥料(NPK复合肥料和唯释16-6-24),施用时间为3月和8月各一次。	9月(N-9) 10月(N-10) 11月(N-11) 12月(N-12) 次年1月(N-1)	

仪 美国 Agilent 公司;ME204/02 电子分析天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;PEN3 E-nose 德国 Airsense 公司;Ultra Scan VIS 全自动色差仪 美国 Hunter Lab 公司。

## 1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 将不同月份有机(O)和非有机(N)贡柑(GM)果实采摘,清洗,开皮,分别放入烘箱在 50 °C 条件下烘干至恒重,备用。

1.2.2 色差测定 参照陈霖虹等<sup>[13]</sup>的方法,将有机和非有机贡柑果皮分别打成粉末状,过 100 目网筛,进行色差测量分析,分别用  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 、 $\Delta E$  值表示,其中  $L^*$  值为亮度值, $a^*$  值为红绿值, $b^*$  值为黄蓝值, $\Delta E$  值为总色差值。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{式 (1)}$$

式中: $\Delta L^*$  表示亮度差, $\Delta a^*$  表示红绿差, $\Delta b^*$  表示黄蓝差。

1.2.3 E-nose 测定 使用含有 10 种金属氧化物半导体的 PEN3 E-nose 进行分析。传感器如表 2<sup>[14]</sup> 所示。测定步骤参照 Chen 等<sup>[15]</sup> 的方法,并略有修改。准确称取 0.1 g 果皮粉末样品并密封在 50 mL 密封瓶中,在室温下平衡 30 min。然后,插入 E-nose 探头以吸收顶部气体并测量 VOCs。E-nose 参数:传感器清洗时间:150 s,归零时间:10 s,样品制备时间:5 s,分析采样时间:150 s,载气流速:400 mL/min,进样流速:400 mL/min,载气:空气(清洗传感器后进样)。

表 2 不同 E-nose 传感器的性能描述

Table 2 Performance descriptions of various E-nose sensors

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	芳香成分,苯类
2	W5S	灵敏度大,对氮氧化物很灵敏
3	W3C	芳香成分灵敏,氨类
4	W6S	主要对氢化物有选择性
5	W5C	短链烷烃芳香成分
6	W1S	对甲基类灵敏
7	W1W	对硫化物、萜烯类灵敏
8	W2S	对醇类、醛、酮类灵敏
9	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏
10	W3S	对长链烷烃灵敏

1.2.4 VOCs 测定 参照陈霖虹等<sup>[13]</sup>的方法,准确称量 0.1 g 贡柑果皮粉末,并将其放入 50 mL 密封硅胶垫顶空瓶中。平衡 10 min 后,将瓶子置于 60 °C 加热平台上,将预处理(在 270 °C 下激活 20 min) SPME 纤维(50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS)插入瓶中,将提取纤维头推出吸附提取 30 min。随后,立即将提取头插入进样口,并在 250 °C 下解吸 5 min,用于 GC-MS 数据收集。

色谱条件:DB-5MS 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ );载气:He,流速为 1.0 mL/min。进样口温度 250 °C,手动进样且不分流;程序升温:柱初温 40 °C,以 10 °C/min 的速率升温到 70 °C,然后以 3 °C/min 的速率升温到 190 °C,最后以 10 °C/min 的速率升温到 220 °C。

质谱条件:电离方式为电子轰击离子源;电离电压 70 eV;传输线温度 280 °C;离子源温度 230 °C;电子倍增器电压 1353 V;四极杆温度 150 °C;质量扫描范围 35~550 m/z。

定性:以  $\text{C}_5\sim\text{C}_{32}$  饱和烷烃作为标准,用相同的升温程序对正构烷烃进行定性分离与测定,并计算测试样品中各组分的保留指数(Retention Indices, RI),结合计算机 NIST 14.0 库进行相似度检索及数据库(<https://webbook.nist.gov/chemistry/cas-ser/>)中相关物质的保留指数进行共同定性,按照公式进行计算。

$$\text{RI} = 100N + \frac{100n(t_{\text{Ra}} - t_{\text{RN}})}{t_{\text{R(N+n)}} - t_{\text{RN}}} \quad \text{式 (2)}$$

式中:N,色谱图中位于目标物质左侧正构烷烃的碳原子数;n,位于目标物质两侧的正构烷烃碳原子数之差; $t_{\text{Ra}}$ 、 $t_{\text{RN}}$  和  $t_{\text{R(N+n)}}$  分别是色谱图中待测物质、待测物质左侧、待测物质右侧正构烷烃的保留时间。

定量:2-辛醇( $\geq 99.5\%$ )作为内标进行定量分析,VOCs 质量浓度=(VOCs 峰面积 $\times$ 内标物质量/内标物峰面积)/样品质量,单位为  $\mu\text{g/g}$ 。相对含量按照质量浓度归一化法计算,求出各个 VOCs 的相对含量。

## 1.3 数据处理

所有实验处理均重复 3 次,结果以平均值 $\pm$ 标准差表示;采用 GraphPad Prism version 10.0 与 SIMCA 13.0 绘图;运用 SPSS 26.0 软件进行数据显著性分析, $P < 0.05$  表示有显著性差异。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同采摘期有机和非有机贡柑果皮色差比较

不同采摘期有机和非有机贡柑果皮色差值如图 1 所示,在两种栽培方式(有机施肥和常规施肥)下,从 9 月份到次年 1 月份期间,有机和非有机果皮样品的  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 和  $\Delta E$  值均呈现上升趋势,最早采摘期青果皮(9 月)的数值最低,随着采摘期推迟逐渐升高,到次年 1 月份,各指标分别上升了 11.89% 和 11.64%、106.42% 和 94.82%、66.23% 和 61.89%、

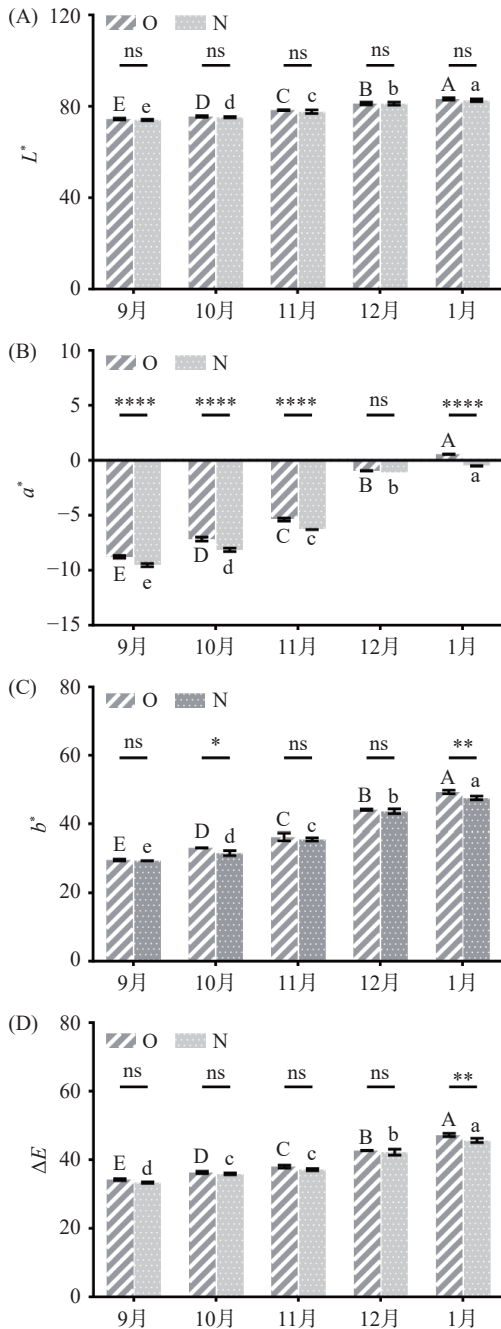


图 1 不同采摘期有机和非有机贡柑果皮色差值

Fig.1 Color difference values of OGM and NGM peel at different harvest periods

注:不同大小写字母表示组内存在显著性差异( $P<0.05$ );\*表示同一月份有机和非有机组间存在显著性差异( $*P<0.05$ ; $**P<0.01$ ; $***P<0.001$ ; $****P<0.0001$ ;ns  $P>0.05$ )。

38.07% 和 36.98%。值得注意的是,在整个成熟过程中,有机贡柑果皮的  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 和  $\Delta E$  值高于非有机贡柑果皮,差异范围分别为 0.03%~0.89%、7.88%~214.19%、0.86%~4.96% 和 1.04%~3.42%,这些变化表明,随着贡柑果实成熟,其果皮外观的明亮度逐渐上升,橙黄色加深,青绿色减弱,颜色整体由蓝绿向黄红转变,且有机贡柑果皮色泽更亮黄。据报道,绿色果实含有丰富的叶绿素,在不同的成熟阶段,叶绿素分解会导致  $\beta$ -胡萝卜素浓度的增加,这也是果皮完全成熟时呈现橙黄色的原因<sup>[16]</sup>;而有机种植的果实中类胡萝卜素含量得到提高<sup>[17]</sup>,在一定程度上归因于花生麸和鸭毛混合发酵液有机肥料中含有丰富的镁、锌、铁等微量元素和有机质,这些元素对类胡萝卜素的生物合成途径至关重要,如,镁、铁和锌等微量元素是合成类胡萝卜素所需酶的辅助因子,促进  $\beta$ -胡萝卜素的累积。这也是次年 1 月份有机和非有机贡柑果皮的  $b^*$ 值(49.28 和 47.58)出现显著性差异( $P<0.01$ )的主要原因。此外,类胡萝卜素可通过非酶和酶促降解产生挥发性风味化合物,丰富了其香气特征<sup>[18]</sup>。DB 4412/T 20-2022《地理标志产品 德庆贡柑》文件明确指出贡柑的采收期分为两个阶段:青果(11 月底前采收),外观呈青绿色或浅黄绿色,微泛黄底;黄果(11 月底后采收),外观橙黄色,色泽鲜亮、着色均匀。通过测定不同采摘期柑橘果皮的色差,可以精确判断贡柑的成熟阶段,从而更好地控制贡柑的品质和风味,提高生产效率和经济效益,同时满足消费者对高品质柑橘的需求。

### 2.2 E-nose 分析

2.2.1 不同采摘期贡柑果皮 E-nose 分析 E-nose 能够在不分离挥发物的情况下检测混合物的整体嗅觉印象,并且已被证明在香气评估方面很有前途<sup>[19]</sup>。PEN3 E-nose 由 10 个传感器组成<sup>[20]</sup>,根据 10 个传感器上不同成熟期有机和非有机贡柑果皮中 VOCs 的响应值绘制了雷达图。结果如图 2A、图 2C 所示,可以看出二者中 10 个 E-nose 传感器的响应值不一致,但均在 W1W、W5S 和 W2W 传感器的响应值最高,表明贡柑果皮可能含有更多的硫化物和萜烯类、氮氧化合物、芳香族成分和有机硫化物。在生长过程中有机和非有机贡柑果皮的 W1W 响应值均呈现出不断增加的趋势,而 W5S 和 W2W 均呈先增后减而后增的趋势,3 个传感器均在次年 1 月份表现出响应值最高。PCA 分析(图 2B、图 2D)中呈现了有机(PC1 和 PC2 分别达到 88.90% 和 9.69%,累计方差贡献率达到 98.59%)和非有机(PC1 和 PC2 分别达到 78.40% 和 15.90%,累计方差贡献率达到 94.30%)贡柑果皮的响应值在不同月份各自明显区分,PCA 结果表明样本具有高度可靠性<sup>[21]</sup>,可以反映出有机和非有机贡柑果皮样品在不同采摘期的主要特征信息,说明不同采摘期对有机和非有机贡柑果皮 VOCs 有重要的影响。有机和非有机贡柑果皮的

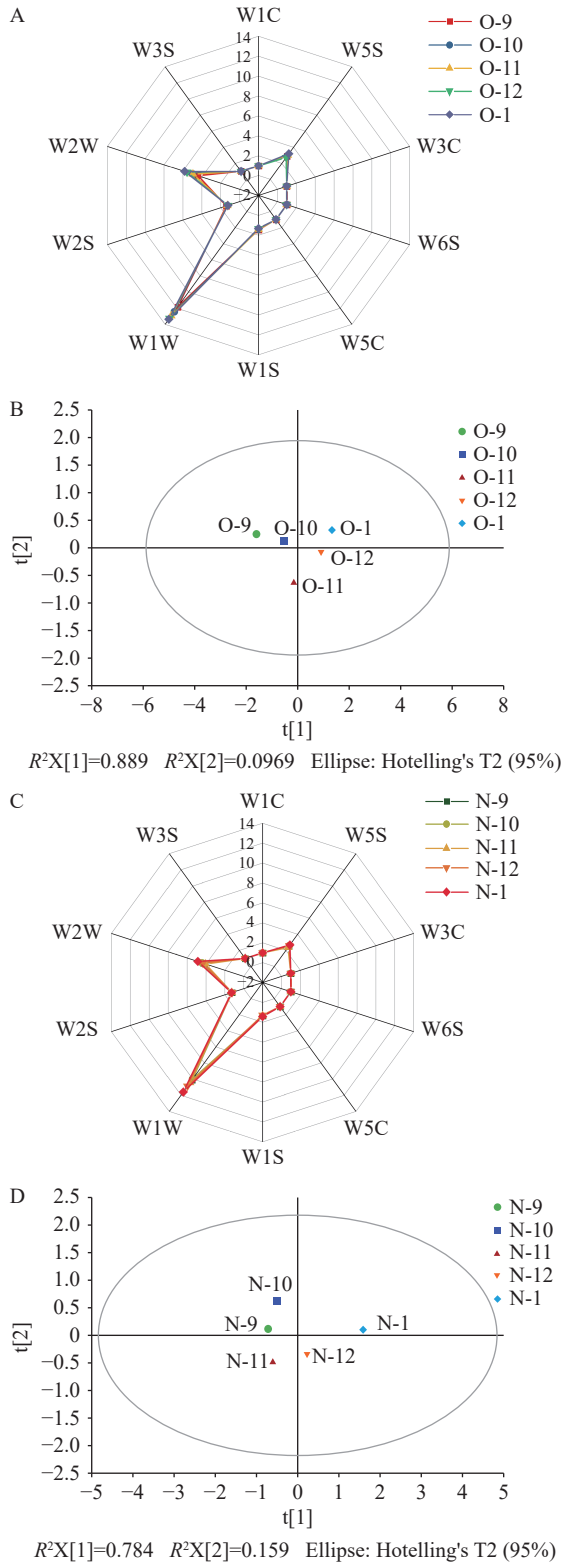


图 2 不同采摘期有机贡柑果皮 E-nose 雷达图(A)和 PCA(B) 以及不同采摘期非有机贡柑果皮 E-nose 雷达图(C) 和 PCA(D)

Fig.2 E-nose radargrams (A) and PCA (B) of OGM peel and E-nose radargrams (C) and PCA (D) of NGM peel at different harvest periods

VOCs 在 9 月到 11 月份全部分布在横轴的负半轴区, 在 12 月到次年 1 月份全部分布在横轴的正半轴区, 说明青果皮和黄果皮的 VOCs 差异显著。

2.2.2 有机和非有机贡柑果皮 E-nose 分析 通过

E-nose 进一步分析两种栽培方式贡柑果皮的 VOCs 差异。对有机和非有机贡柑果皮的 10 个传感器的响应值中进一步筛选出  $P < 0.05$  且变量重要性投影 (Variable Importance Projection, VIP)  $> 1$  的差异响应值, 得到 3 个差异响应值(W1W、W5S 和 W2W), 且有机贡柑果皮中 W1W、W5S 和 W2W 的响应值显著高于非有机贡柑果皮( $P < 0.05$ ), 说明有机贡柑果皮中硫化物和萜烯类、氮氧化合物、芳香族成分和有机硫化物含量显著高于非有机贡柑果皮。由此可知, 这 3 个传感器对于样品 PLS-DA 模型中的贡献较大, 对有机和非有机贡柑果皮气味起到积极作用。从图 3A 可知, PC1 和 PC2 的方差贡献率分别达到 87.00% 和 7.28%, 累计方差贡献率达到 94.28%。从 9 月到次年 1 月份期间在 PLS-DA 的横轴基本实现有机和非有机贡柑果皮的区分。有机贡柑果皮主要分布在横轴的负半轴区, 非有机贡柑果皮主要分布在横轴的正半轴区, 说明不同栽培方式会导致贡柑果皮的 VOCs 产生显著性差异( $P < 0.05$ )。模型交叉验证结果如图 3B 所示,  $R^2$  (决定系数) 和  $Q^2$  (交叉验证决定系数) 是衡量模型拟合优度和预测能力的指标。在本次分析中自变量的拟合指数( $R^2x$ ) 为 0.958, 因变量拟合指数 ( $R^2y$ ) 为 0.904, 模型预测指数 ( $Q^2$ ) 为 0.797,  $R^2$  和  $Q^2$  均超过 0.5, 表明该模型有效地解释了较高的变异程度, 并具有较强的交叉验证预测能力, 表示该模型拟合结果可接受。此外, 通过执行 200 次交叉验证并具有较高的截距 ( $Q^2 = -0.335$ ), 表明该模型验证有效, 不存在过拟合, 认为该实验结果

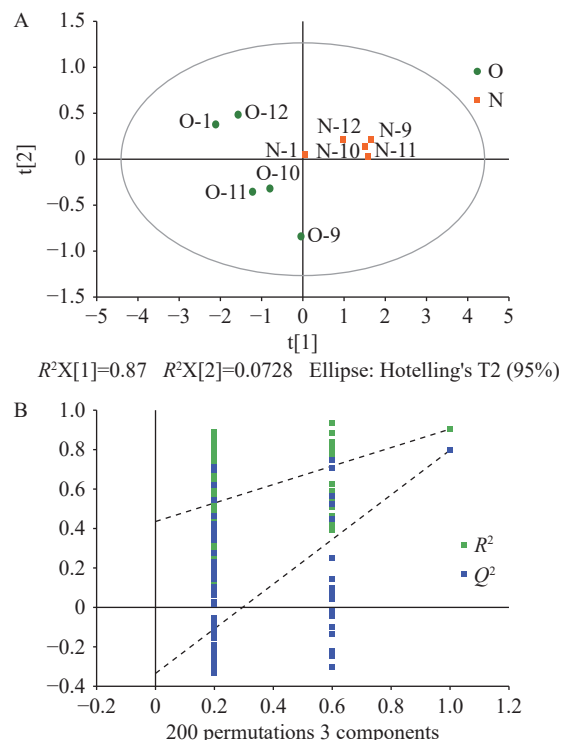


图 3 有机(O)和非有机(N)贡柑果皮 E-nose 分析 Fig.3 E-nose analysis of OGM (O) and NGM (N) peel 注: A: PLS-DA 得分图; B: 模型交叉验证图。

可以用于贡柑果皮不同栽培方式的鉴别分析。然而, E-nose 无法定量或定性地识别柑橘皮中的重要 VOCs, 如醇类、醛类和酯类, 这表明 E-nose 对贡柑果皮 VOCs 的敏感度并不完全, 只能代表部分香气特征, 与研究藏桔果皮 VOCs 结果一致<sup>[6]</sup>。

### 2.3 GC-MS 分析

根据 VOCs 的峰保留时间及峰面积值等相关参数, 建立不同采摘期两种栽培方式贡柑果皮 VOCs 指纹图谱(图 4)。

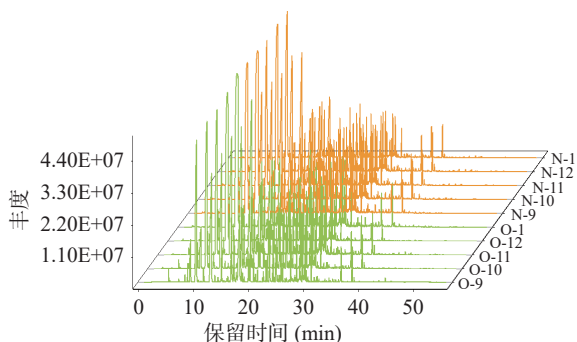


图 4 不同采摘期和不同栽培方式贡柑果皮 VOCs 指纹图谱

Fig.4 VOCs fingerprint profiles of GM peel with different harvest periods and different cultivation methods

2.3.1 不同采摘期贡柑果皮 GC-MS 分析 VOCs 的存在及其组成决定了柑橘果皮的特殊香气和风味<sup>[22]</sup>, 柑橘的香气会随着成熟度的变化而变化<sup>[23]</sup>。贡柑果皮的主要香气品质为柑橘味、果香味、花香味和甜味, 主要归因于萜烯类、醛类和酯类<sup>[24]</sup>。通过 HS-SPME-GC-MS 测定分析不同采摘期有机和非有机贡柑果皮生长过程中 VOCs 的变化(表 3 和表 4), 共鉴定出 123 种 VOCs, 可分为萜烯类、醇类、醛类、酯类和酮类 5 类, 与 Liu 等<sup>[24]</sup> 研究结果一致。有机贡柑果皮共检测出 119 种 VOCs, 其中萜烯类 57 种、醇类 25 种、醛类 22 种、酯类 11 种和酮类 4 种。非有机贡柑果皮共检测出 115 种 VOCs, 其中萜烯类 52 种、醇类 23 种、醛类 23 种、酯类 13 种和酮类 4 种。结合图 5A、图 5B 所示, O-9、O-10、O-

11、O-12 和 O-1 样品的特有成分分别为 7、1、2、1 和 10 种, N-9、N-10、N-11、N-12 和 N-1 样品的特有成分分别为 4、1、4、2 和 5 种, 这些成分也可作为成熟度标记对照物质。萜烯类是果皮中最丰富的 VOCs, 验证了萜烯类物质是电子鼻测试中主要嗅觉物质的结果。萜烯类中贡柑果皮中(+)-柠檬烯的丰度明显高于其他成分。5 个采摘阶段的有机和非有机贡柑果皮萜烯相对含量比例范围分别为 44.58%~57.60% 和 40.12%~57.89%, 醇类相对含量比例范围分别为 23.94%~35.69% 和 21.80%~38.63%, 醛类相对含量比例范围分别为 14.29%~14.79% 和 15.14%~17.02%, 酯类相对含量比例范围分别为 3.76%~4.93% 和 3.81%~4.47%, 酮类相对含量比例范围分别为 0.43%~0.47% 和 0.41%~0.44%。综上, 贡柑果皮中萜烯类和醇类相对含量丰富且波动大。萜烯类的质量浓度随着果实成熟度的增加而整体呈增加趋势。与青果阶段(9~11 月份)相比, 黄果阶段(12 月~次年 1 月份)贡柑果皮中醇类的质量浓度显著较低 ( $P<0.05$ )。

由图 5A 所示, 5 个采摘阶段有机贡柑果皮中 VOCs 的种类数量分别为 94、85、90、85、88, 共有 VOCs 有 65 种。从这 65 种共有 VOCs 中进一步筛选出 VIP>1 的差异 VOCs, 得到 18 种差异 VOCs (图 5C)。9 月到次年 1 月期间, 有机贡柑果皮中(+)-柠檬烯、月桂烯和十二醛的质量浓度整体呈增加趋势, 芳樟醇、香茅醇、 $\alpha$ -法呢烯、乙酸橙花酯、(-)-菊酯 D 和  $\alpha$ -衣兰油烯的质量浓度整体呈先增后减的趋势, 榄香醇、 $\beta$ -榄香烯、棕榈酸甲酯和  $\beta$ -甜橙醛的质量浓度整体呈减少的趋势, 甜橙醛的质量浓度整体呈先减后增的趋势, 癸醛、萜烯茄烯和 L-紫苏醛的质量浓度整体呈先减后增而后再减的趋势, 萘, 1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-的质量浓度则无显著性差异 ( $P>0.05$ )。5 个成熟阶段有机贡柑果皮样品可分为三大类: 第一类是 9 月和 10 月, 第二类是 11 月, 第三类是 12 月和次年 1 月, 表明差异 VOCs 从 11 月份和 12 月份发生变化。此外,

表 3 不同采摘期有机(O)和非有机(N)贡柑果皮 VOCs 相对含量比较

Table 3 Comparison of relative content of VOCs in the peel of OGM (O) and NGM (N) at different harvest periods

月份	相对含量(%)				
	萜烯	醇类	醛类	酯类	酮类
O-9	44.58±1.08 <sup>D</sup>	35.69±1.03 <sup>A</sup>	14.79±0.03 <sup>A</sup>	4.47±0.46 <sup>AB</sup>	0.47±0.03 <sup>A</sup>
O-10	50.71±0.14 <sup>C</sup>	29.59±0.30 <sup>B</sup>	14.76±0.15 <sup>A</sup>	4.51±0.25 <sup>AB</sup>	0.44±0.03 <sup>A</sup>
O-11	51.36±0.17 <sup>C</sup>	28.96±0.27 <sup>B</sup>	14.29±0.12 <sup>A</sup>	4.93±0.34 <sup>A</sup>	0.47±0.11 <sup>A</sup>
O-12	55.12±0.72 <sup>B</sup>	25.80±0.07 <sup>C</sup>	14.58±0.68 <sup>A</sup>	4.05±0.45 <sup>BC</sup>	0.47±0.02 <sup>A</sup>
O-1	57.60±0.70 <sup>A</sup>	23.94±0.53 <sup>D</sup>	14.29±0.37 <sup>A</sup>	3.76±0.09 <sup>C</sup>	0.43±0.02 <sup>A</sup>
N-9	40.12±0.30 <sup>E</sup>	38.63±0.52 <sup>A</sup>	17.02±0.29 <sup>A</sup>	3.81±0.08 <sup>E</sup>	0.43±0.02 <sup>B</sup>
N-10	48.41±1.03 <sup>D</sup>	31.33±0.20 <sup>B</sup>	15.36±0.77 <sup>B</sup>	4.46±0.06 <sup>D</sup>	0.44±0.02 <sup>B</sup>
N-11	50.24±0.50 <sup>E</sup>	29.81±0.10 <sup>C</sup>	15.14±0.30 <sup>B</sup>	4.39±0.11 <sup>A</sup>	0.42±0.04 <sup>B</sup>
N-12	53.59±0.46 <sup>B</sup>	26.25±0.29 <sup>D</sup>	15.25±0.69 <sup>B</sup>	4.47±0.08 <sup>B</sup>	0.44±0.02 <sup>B</sup>
N-1	57.89±0.98 <sup>A</sup>	21.80±0.70 <sup>E</sup>	15.82±0.51 <sup>B</sup>	4.08±0.04 <sup>B</sup>	0.41±0.04 <sup>B</sup>

注: 用大、小写字母区分有机和非有机样品, 用不同字母表示不同采摘期样品间差异显著,  $P<0.05$ , 表 4 同。

表 4 不同采摘期有机和非有机贡柑果皮的 VOCs  
Table 4 VOCs in OGM and NGM peel at different harvest periods

序号	中文名	CAS	保留时间(min)	保留指数		质量浓度(μg/g)									
				计算值	参考值	O-9	O-10	O-11	O-12	O-1	N-9	N-10	N-11	N-12	N-1
萜烯类															
1	(+)-柠檬烯	5989-27-5	9.97	1040	1044	612.11±1.07 <sup>E</sup>	652.53±3.12 <sup>D</sup>	692.16±3.34 <sup>C</sup>	762.02±8.90 <sup>B</sup>	810.43±4.57 <sup>A</sup>	353.03±3.25 <sup>c</sup>	548.98±5.47 <sup>d</sup>	566.39±5.58 <sup>c</sup>	672.50±5.56 <sup>b</sup>	714.92±8.02 <sup>a</sup>
2	α-法呢烯	502-61-4	28.92	1499	1494	79.70±7.40 <sup>AB</sup>	74.29±9.82 <sup>B</sup>	86.94±2.48 <sup>A</sup>	77.77±2.35 <sup>AB</sup>	72.24±3.33 <sup>B</sup>	41.46±6.89 <sup>c</sup>	72.32±3.04 <sup>a</sup>	74.79±1.45 <sup>a</sup>	69.13±4.61 <sup>a</sup>	58.32±4.98 <sup>b</sup>
3	萘, 1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-	16729-01-4	29.36	1511	1519	76.51±6.69 <sup>A</sup>	69.52±8.71 <sup>A</sup>	71.63±1.23 <sup>A</sup>	66.65±1.99 <sup>A</sup>	69.89±5.58 <sup>A</sup>	38.53±5.64 <sup>c</sup>	67.03±2.73 <sup>b</sup>	70.11±8.47 <sup>b</sup>	61.62±4.12 <sup>a</sup>	49.45±4.67 <sup>b</sup>
4	β-榄香烯	515-13-9	24.16	1383	1385	66.01±5.38 <sup>A</sup>	56.35±6.79 <sup>AB</sup>	63.42±4.40 <sup>A</sup>	43.29±2.03 <sup>C</sup>	50.65±8.04 <sup>BC</sup>	35.52±3.82 <sup>c</sup>	56.38±2.09 <sup>b</sup>	56.00±3.31 <sup>a</sup>	49.07±3.13 <sup>b</sup>	39.86±3.00 <sup>c</sup>
5	(-)-菊酯D	23986-74-5	27.82	1472	1472	36.35±2.93 <sup>C</sup>	35.44±3.77 <sup>C</sup>	48.11±5.66 <sup>B</sup>	66.62±4.35 <sup>A</sup>	30.82±5.20 <sup>A</sup>	19.91±0.54 <sup>C</sup>	35.30±0.77 <sup>d</sup>	31.81±1.38 <sup>a</sup>	31.55±3.12 <sup>b</sup>	24.19±0.80 <sup>c</sup>
6	β-石竹烯	87-44-5	25.29	1410	1411	28.22±1.74 <sup>AB</sup>	25.24±2.75 <sup>BC</sup>	32.40±4.35 <sup>A</sup>	29.87±1.60 <sup>AB</sup>	22.52±1.04 <sup>C</sup>	15.44±2.15 <sup>b</sup>	23.94±1.20 <sup>a</sup>	24.15±1.20 <sup>a</sup>	22.69±1.91 <sup>a</sup>	18.27±0.69 <sup>b</sup>
7	葑澄茄烯	13744-15-5	24.04	1380	1383	27.23±1.16 <sup>B</sup>	24.59±1.88 <sup>C</sup>	35.81±1.46 <sup>A</sup>	20.60±0.43 <sup>D</sup>	20.63±0.46 <sup>D</sup>	16.14±1.67 <sup>c</sup>	24.20±0.62 <sup>a</sup>	22.44±1.49 <sup>ab</sup>	21.31±1.17 <sup>b</sup>	17.08±0.79 <sup>c</sup>
8	(+)-双环大根香叶烯	24703-35-3	28.35	1485	1486	27.08±2.12 <sup>AB</sup>	24.38±2.54 <sup>BC</sup>	28.39±4.40 <sup>A</sup>	21.50±1.48 <sup>C</sup>	20.46±0.38 <sup>C</sup>	12.85±2.09 <sup>b</sup>	23.43±1.03 <sup>a</sup>	22.12±3.31 <sup>a</sup>	19.57±3.13 <sup>b</sup>	16.60±3.00 <sup>c</sup>
9	(-)-α-葑澄茄油烯	17699-14-8	22.30	1339	1339	20.24±1.01 <sup>A</sup>	16.96±1.87 <sup>B</sup>	21.35±0.67 <sup>A</sup>	17.63±1.14 <sup>B</sup>	17.53±0.45 <sup>B</sup>	10.72±1.12 <sup>c</sup>	16.12±0.64 <sup>ab</sup>	17.41±1.42 <sup>a</sup>	16.30±0.97 <sup>a</sup>	14.34±0.38 <sup>b</sup>
10	(6E)-2,6-二甲基辛-2,6-二烯	2792-39-4	22.51	1344	1348	16.59±4.12 <sup>A</sup>	15.82±1.18 <sup>A</sup>	21.25±4.30 <sup>A</sup>	17.66±1.36 <sup>A</sup>	20.82±0.07 <sup>A</sup>	10.78±1.31 <sup>d</sup>	16.02±0.59 <sup>c</sup>	18.59±0.67 <sup>ab</sup>	19.45±0.78 <sup>a</sup>	17.26±0.98 <sup>bc</sup>
11	β-倍半水芹烯	20307-83-9	29.51	1515	1518	11.49±0.69 <sup>AB</sup>	10.53±1.20 <sup>B</sup>	13.87±2.79 <sup>A</sup>	6.40±0.30 <sup>C</sup>	8.92±0.81 <sup>BC</sup>	5.62±0.97 <sup>b</sup>	9.66±0.25 <sup>a</sup>	9.66±1.00 <sup>a</sup>	8.51±0.88 <sup>a</sup>	6.93±0.52 <sup>b</sup>
12	月桂烯	123-35-3	8.01	983	988	11.78±0.38 <sup>C</sup>	21.30±1.67 <sup>B</sup>	22.11±3.66 <sup>B</sup>	29.73±2.54 <sup>B</sup>	47.96±8.85 <sup>A</sup>	21.31±1.68 <sup>b</sup>	26.20±0.94 <sup>b</sup>	20.72±0.16 <sup>b</sup>	37.89±3.78 <sup>a</sup>	36.57±8.72 <sup>a</sup>
13	δ-榄香烯	20307-84-0	21.82	1328	1326	11.13±1.09 <sup>AB</sup>	9.93±0.86 <sup>B</sup>	12.86±2.39 <sup>A</sup>	9.30±1.24 <sup>B</sup>	9.58±0.37 <sup>B</sup>	6.09±0.73 <sup>c</sup>	9.69±0.44 <sup>a</sup>	10.10±0.78 <sup>a</sup>	9.36±0.62 <sup>a</sup>	7.59±0.17 <sup>b</sup>
14	α-衣兰油烯	10208-80-7	28.50	1489	1484	10.53±0.78 <sup>B</sup>	9.65±1.26 <sup>B</sup>	9.91±1.47 <sup>B</sup>	16.80±0.35 <sup>A</sup>	9.02±0.37 <sup>B</sup>	5.23±0.77 <sup>d</sup>	8.70±0.30 <sup>b</sup>	19.23±0.29 <sup>a</sup>	7.52±0.28 <sup>c</sup>	7.31±0.41 <sup>c</sup>
15	γ-依兰油烯	30021-74-0	28.65	1493	1485.2	6.71±0.96 <sup>B</sup>	8.12±1.43 <sup>B</sup>	12.75±1.81 <sup>A</sup>	7.08±0.91 <sup>B</sup>	10.67±0.74 <sup>A</sup>	2.86±0.42 <sup>b</sup>	6.25±1.29 <sup>ab</sup>	5.69±0.85 <sup>ab</sup>	7.97±0.34 <sup>a</sup>	5.81±3.54 <sup>ab</sup>
16	A-布黎烯	3691-11-0	28.61	1492	1490	6.83±0.51 <sup>AB</sup>	6.28±0.72 <sup>AB</sup>	7.43±0.83 <sup>A</sup>	5.71±0.68 <sup>B</sup>	6.39±0.12 <sup>AB</sup>	3.41±0.51 <sup>b</sup>	5.71±0.35 <sup>a</sup>	5.75±0.48 <sup>a</sup>	5.66±0.82 <sup>a</sup>	5.05±0.01 <sup>a</sup>
17	卡地那-3,5-二烯	267665-20-3	26.42	1438	1458	6.95±1.00 <sup>AB</sup>	6.09±0.90 <sup>B</sup>	8.12±0.42 <sup>A</sup>	5.53±0.66 <sup>B</sup>	7.94±0.57 <sup>A</sup>	4.29±0.48 <sup>a</sup>	5.81±0.27 <sup>a</sup>	6.70±0.72 <sup>a</sup>	5.37±0.26 <sup>a</sup>	4.90±3.00 <sup>a</sup>
18	B-瑟林烯	17066-67-0	28.09	1479	1479	4.18±0.62 <sup>A</sup>	4.16±0.57 <sup>A</sup>	4.68±1.00 <sup>A</sup>	3.47±0.85 <sup>A</sup>	3.28±0.75 <sup>A</sup>	1.78±0.25 <sup>c</sup>	2.97±0.26 <sup>b</sup>	3.90±0.49 <sup>a</sup>	3.08±0.20 <sup>b</sup>	2.64±0.15 <sup>b</sup>
19	α-愈创木烯	3691-12-1	25.94	1426	1424	4.81±0.47 <sup>A</sup>	4.41±0.55 <sup>A</sup>	5.12±0.43 <sup>A</sup>	3.96±0.50 <sup>A</sup>	4.05±0.81 <sup>A</sup>	2.39±0.21 <sup>c</sup>	3.98±0.29 <sup>a</sup>	4.19±0.43 <sup>a</sup>	3.9±0.50 <sup>a</sup>	3.19±0.15 <sup>b</sup>
20	石竹素	1139-30-6	31.67	1570	1578	4.58±0.65 <sup>C</sup>	4.90±0.85 <sup>BC</sup>	6.07±0.54 <sup>AB</sup>	4.15±0.20 <sup>C</sup>	6.67±0.74 <sup>A</sup>	2.97±0.47 <sup>b</sup>	5.20±0.48 <sup>a</sup>	5.60±0.50 <sup>a</sup>	6.05±0.31 <sup>a</sup>	5.20±0.88 <sup>a</sup>
21	桉烯	3387-41-5	7.53	965	973	3.98±0.18 <sup>D</sup>	6.93±0.66 <sup>C</sup>	6.48±0.54 <sup>C</sup>	10.55±1.23 <sup>B</sup>	13.41±0.88 <sup>A</sup>	8.58±1.05 <sup>ab</sup>	7.99±1.76 <sup>ab</sup>	6.65±0.45 <sup>b</sup>	10.61±0.28 <sup>a</sup>	10.44±2.56 <sup>a</sup>
22	双环倍半水芹烯	54324-03-7	28.17	1481	1498.7	2.84±0.04 <sup>B</sup>	2.85±0.24 <sup>B</sup>	4.25±0.30 <sup>A</sup>	2.35±0.14 <sup>B</sup>	2.60±0.45 <sup>B</sup>	1.55±0.046 <sup>c</sup>	2.70±0.29 <sup>a</sup>	2.57±0.26 <sup>ab</sup>	2.19±0.46 <sup>ab</sup>	2.10±0.08 <sup>b</sup>
23	(+)-香橙烯	489-39-4	26.04	1429	1436	2.93±0.33 <sup>A</sup>	2.35±0.63 <sup>A</sup>	2.32±0.23 <sup>A</sup>	2.57±0.59 <sup>A</sup>	2.27±0.38 <sup>A</sup>	1.43±0.10 <sup>b</sup>	2.28±0.21 <sup>a</sup>	2.62±0.56 <sup>a</sup>	2.18±0.33 <sup>a</sup>	1.99±0.08 <sup>ab</sup>
24	A-杜松烯	24406-05-1	29.96	1526	1533	2.40±0.31 <sup>A</sup>	2.53±0.52 <sup>A</sup>	2.90±0.70 <sup>A</sup>	2.21±0.53 <sup>A</sup>	2.12±0.52 <sup>A</sup>	1.16±0.17 <sup>b</sup>	2.02±0.27 <sup>a</sup>	2.05±0.24 <sup>a</sup>	1.99±0.27 <sup>a</sup>	1.81±0.01 <sup>a</sup>
25	1,3,5,8-十一碳四烯	50277-31-1	15.13	1171	1173	3.86±1.56 <sup>B</sup>	5.92±0.75 <sup>A</sup>	6.30±0.83 <sup>A</sup>	6.24±0.44 <sup>A</sup>	5.65±0.22 <sup>AB</sup>	3.77±0.30 <sup>b</sup>	5.10±0.35 <sup>a</sup>	5.34±0.37 <sup>a</sup>	5.42±0.27 <sup>a</sup>	4.98±0.50 <sup>a</sup>
26	γ-松油烯	99-85-4	10.42	1052	1056	1.31±0.33 <sup>C</sup>	2.48±0.08 <sup>A</sup>	1.66±0.28 <sup>BC</sup>	1.69±0.25 <sup>BC</sup>	2.11±0.65 <sup>AB</sup>	1.26±0.20 <sup>a</sup>	1.39±0.20 <sup>a</sup>	1.54±0.15 <sup>a</sup>	1.88±0.41 <sup>a</sup>	1.92±0.46 <sup>a</sup>
27	萘品油烯	586-62-9	11.42	1080	1076	1.17±0.11 <sup>D</sup>	3.12±0.35 <sup>A</sup>	2.17±0.34 <sup>B</sup>	1.50±0.28 <sup>CD</sup>	2.09±0.49 <sup>BC</sup>	1.05±0.14 <sup>c</sup>	1.12±0.23 <sup>bc</sup>	1.28±0.21 <sup>abc</sup>	1.75±0.38 <sup>a</sup>	1.71±0.45 <sup>ab</sup>
28	大根香叶烯B	15423-57-1	30.78	1547	1549	1.14±0.20 <sup>A</sup>	1.09±0.16 <sup>A</sup>	1.17±0.71 <sup>A</sup>	1.01±0.32 <sup>A</sup>	1.11±0.27 <sup>A</sup>	0.58±0.08 <sup>b</sup>	1.03±0.13 <sup>a</sup>	1.00±0.13 <sup>a</sup>	1.00±0.16 <sup>a</sup>	0.82±0.05 <sup>a</sup>
29	m-樟脑烯	20016-73-3	44.56	1951	1960.2	0.39±0.02 <sup>AB</sup>	0.34±0.15 <sup>AB</sup>	0.53±0.15 <sup>A</sup>	0.23±0.03 <sup>B</sup>	0.32±0.02 <sup>B</sup>	0.35±0.06 <sup>ab</sup>	0.44±0.06 <sup>a</sup>	0.41±0.06 <sup>a</sup>	0.45±0.05 <sup>a</sup>	0.23±0.07 <sup>b</sup>
30	罗勒烯	13877-91-3	9.97	1040	1040	2.53±0.23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
31	对薄荷-1,3,8-三烯	18368-95-1	9.27	1021	1118.7	1.02±0.26	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
32	γ-马榄烯	20071-49-2	25.59	1418	1435	0.82±0.10 <sup>A</sup>	ND	ND	0.67±0.03 <sup>B</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	0.64±0.04
33	(E)-β-金合欢烯	28973-97-9	26.77	1447	1445	ND	ND	ND	ND	55.90±3.97	ND	ND	60.92±3.61 <sup>a</sup>	52.28±1.36 <sup>b</sup>	41.29±0.15 <sup>c</sup>
34	Cis-穆罗拉-4(15),5-二烯	157477-72-0	27.00	1452	1448	ND	ND	ND	ND	3.88±0.16	ND	ND	ND	ND	ND
35	(1S,4R,6R)-4-异丙烯基-1-甲基-7-	13837-75-7	13.35	1128	1131	ND	ND	ND	1.23±0.04 <sup>B</sup>	1.46±0.23 <sup>A</sup>	0.77±0.05 <sup>b</sup>	ND	ND	1.55±0.19 <sup>a</sup>	1.41±0.26 <sup>a</sup>

续表 4

序号	中文名	CAS	保留时 间(min)	保留指数		质量浓度(μg/g)									
				计算值	参考值	O-9	O-10	O-11	O-12	O-1	N-9	N-10	N-11	N-12	N-1
36	1,2,3,4,6,8α-六氢化-1-异丙基-4,7-二甲基萘	16728-99-7	29.83	1523	1532	5.42±0.48 <sup>A</sup>	ND	ND	4.61±0.05 <sup>B</sup>	ND	3.33±0.10 <sup>B</sup>	ND	ND	ND	4.39±0.36 <sup>a</sup>
37	2-萹烯	554-61-0	9.06	1015	1011	1.34±0.21 <sup>A</sup>	0.86±0.68 <sup>A</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	1.46±0.01	ND	ND
38	左旋-α-萹烯	7785-26-4	6.43	926	934	ND	2.79±0.21 <sup>B</sup>	ND	ND	4.78±0.57 <sup>A</sup>	ND	ND	ND	ND	4.15±0.96
39	莜烯	79-92-5	6.88	942	941	ND	ND	ND	ND	0.037±0.01	0.05±0.01 <sup>ab</sup>	0.06±0.00 <sup>a</sup>	ND	0.05±0.00 <sup>ab</sup>	0.04±0.00 <sup>b</sup>
40	1-异丙烯基-3-甲基苯	1124-20-5	11.68	1086	1085	ND	ND	ND	0.46±0.08	ND	ND	0.35±0.00 <sup>c</sup>	0.61±0.03 <sup>b</sup>	ND	0.97±0.00 <sup>a</sup>
41	α-侧柏烯	2867-05-2	6.22	919	923	0.54±0.08 <sup>B</sup>	ND	0.62±0.10 <sup>B</sup>	ND	0.97±0.21 <sup>A</sup>	0.52±0.06 <sup>c</sup>	ND	0.58±0.05 <sup>bc</sup>	0.72±0.09 <sup>ab</sup>	0.81±0.13 <sup>a</sup>
42	对-A-二甲基苏合香烯	1195-32-0	11.68	1086	1086	ND	0.87±0.02 <sup>A</sup>	0.56±0.06 <sup>B</sup>	ND	ND	0.40±0.09 <sup>b</sup>	ND	ND	ND	0.72±0.26 <sup>a</sup>
43	1-异丙基-4,7-二甲基-1,2,4a,5,6,8a-六氢萘	483-75-0	29.76	1521	1495	ND	ND	1.25±0.09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
44	白菖烯	17334-55-3	25.72	1408	1409	ND	0.26±0.05 <sup>B</sup>	0.33±0.19 <sup>B</sup>	ND	1.08±0.22 <sup>A</sup>	ND	ND	0.89±0.35 <sup>a</sup>	0.76±0.04 <sup>a</sup>	0.23±0.03 <sup>b</sup>
45	A-二去氢菖蒲烯	21391-99-1	30.12	1530	1533	1.07±0.00 <sup>AB</sup>	1.18±0.20 <sup>AB</sup>	1.42±0.49 <sup>A</sup>	0.72±0.01 <sup>B</sup>	1.33±0.02 <sup>A</sup>	0.60±0.07 <sup>c</sup>	0.97±0.15 <sup>b</sup>	1.04±0.14 <sup>a</sup>	0.98±0.17 <sup>b</sup>	ND
46	反式倍半萹烯水合物	145512-84-1	32.05	1580	1581	0.87±0.27 <sup>A</sup>	1.05±0.29 <sup>A</sup>	1.03±0.21 <sup>A</sup>	ND	ND	0.73±0.07 <sup>b</sup>	1.12±0.21 <sup>a</sup>	0.95±0.07 <sup>a</sup>	ND	ND
47	β-萹烯	127-91-3	7.70	972	970	ND	ND	ND	ND	1.30±0.07	ND	ND	ND	ND	ND
48	巴伦西亚橘烯	4630-07-3	26.23	1450	1477	1.41±0.04 <sup>A</sup>	1.39±0.55 <sup>A</sup>	1.53±0.52 <sup>A</sup>	0.96±0.41 <sup>A</sup>	ND	0.77±0.43 <sup>b</sup>	1.95±0.20 <sup>a</sup>	ND	0.61±0.05 <sup>b</sup>	ND
49	松油烯	99-86-5	8.99	1013	1017	1.32±0.05 <sup>A</sup>	ND	1.48±0.18 <sup>A</sup>	ND	ND	0.98±0.18	ND	ND	ND	ND
50	γ-紫穗槐烯	6980-46-7	28.23	1483	1496	2.54±0.10 <sup>AB</sup>	2.22±0.37 <sup>B</sup>	3.07±0.48 <sup>A</sup>	2.34±0.40 <sup>B</sup>	2.82±0.08 <sup>AB</sup>	1.62±0.31 <sup>b</sup>	ND	2.39±0.15 <sup>a</sup>	2.26±0.23 <sup>a</sup>	2.27±0.11 <sup>a</sup>
51	1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯	514-95-4	21.67	1324	1338	3.66±0.02 <sup>AB</sup>	3.58±0.38 <sup>AB</sup>	4.14±0.87 <sup>A</sup>	3.50±0.36 <sup>AB</sup>	2.97±0.62 <sup>B</sup>	1.94±0.12 <sup>b</sup>	3.28±0.26 <sup>a</sup>	ND	3.14±0.16 <sup>a</sup>	2.41±0.09 <sup>b</sup>
52	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	3338-55-4	10.04	1042	1044	ND	4.54±0.43 <sup>C</sup>	4.86±0.52 <sup>BC</sup>	5.54±0.47 <sup>AB</sup>	6.16±0.58 <sup>A</sup>	3.76±0.32 <sup>c</sup>	4.36±0.07 <sup>abc</sup>	4.12±0.30 <sup>bc</sup>	5.64±0.54 <sup>ab</sup>	6.05±1.83 <sup>a</sup>
53	萹澄茄油烯	29837-12-5	29.81	1522	1522	ND	ND	6.22±0.30 <sup>A</sup>	5.45±0.37 <sup>B</sup>	5.34±0.26 <sup>B</sup>	3.57±0.45 <sup>c</sup>	0.31 <sup>b</sup>	5.47±0.25 <sup>a</sup>	4.75±0.20 <sup>b</sup>	ND
54	γ-杜松烯	39029-41-9	29.04	1503	1491	7.59±0.62 <sup>A</sup>	6.71±0.59 <sup>A</sup>	5.12±1.00 <sup>B</sup>	5.23±0.07 <sup>B</sup>	ND	4.41±0.56 <sup>b</sup>	6.46±0.50 <sup>a</sup>	7.06±0.81 <sup>a</sup>	ND	5.21±0.24 <sup>b</sup>
55	(+)-α-萹烯	7785-70-8	6.42	926	937	1.65±0.27 <sup>C</sup>	ND	2.94±0.33 <sup>B</sup>	3.84±0.24 <sup>A</sup>	ND	2.63±0.34 <sup>b</sup>	ND	2.25±0.20 <sup>c</sup>	4.62±0.03 <sup>a</sup>	ND
56	(+)-epi-双环倍半水芹烯	54274-73-6	26.99	1452	1452	7.07±1.66 <sup>A</sup>	3.59±0.57 <sup>B</sup>	5.00±0.87 <sup>B</sup>	3.89±1.01 <sup>B</sup>	ND	2.94±0.58 <sup>b</sup>	3.84±0.24 <sup>a</sup>	4.11±0.50 <sup>a</sup>	4.06±0.12 <sup>a</sup>	3.69±0.06 <sup>a</sup>
57	愈创木酚-6,9-二烯	36577-33-0	24.76	1397	1435	1.32±0.19 <sup>A</sup>	1.51±0.31 <sup>A</sup>	1.48±0.49 <sup>A</sup>	1.39±0.38 <sup>A</sup>	1.20±0.27 <sup>A</sup>	0.81±0.06 <sup>b</sup>	ND	ND	1.20±0.27 <sup>a</sup>	1.08±0.14 <sup>ab</sup>
					合计	1129.25±36.84 <sup>a</sup>	1138.63±48.19 <sup>c</sup>	1273.21±14.37 <sup>B</sup>	1283.94±9.18 <sup>B</sup>	1371.36±22.51 <sup>A</sup>	659.87±31.73 <sup>d</sup>	1018.97±19.81 <sup>c</sup>	1110.67±11.12 <sup>b</sup>	1188.60±32.60 <sup>a</sup>	1156.88±19.90 <sup>ab</sup>
	醇类														
58	芳樟醇	78-70-6	12.35	1104	1104	358.97±9.81 <sup>C</sup>	356.73±21.54 <sup>C</sup>	403.02±2.73 <sup>A</sup>	386.90±1.48 <sup>AB</sup>	366.50±5.47 <sup>BC</sup>	300.72±10.82 <sup>b</sup>	346.68±8.81 <sup>a</sup>	342.48±9.75 <sup>a</sup>	341.81±8.95 <sup>a</sup>	294.78±11.82 <sup>b</sup>
59	香茅醇	106-22-9	17.55	1228	1228	128.92±8.19 <sup>C</sup>	206.59±4.10 <sup>A</sup>	203.67±4.81 <sup>A</sup>	147.93±1.51 <sup>B</sup>	136.58±2.75 <sup>C</sup>	109.19±7.33 <sup>c</sup>	217.99±7.83 <sup>a</sup>	223.93±4.42 <sup>a</sup>	125.89±4.62 <sup>b</sup>	54.36±2.56 <sup>d</sup>
60	榄香醇	639-99-6	30.48	1539	1537	29.40±4.03 <sup>A</sup>	35.69±2.26 <sup>A</sup>	34.99±3.98 <sup>A</sup>	19.28±2.04 <sup>B</sup>	22.42±3.01 <sup>B</sup>	22.60±1.24 <sup>c</sup>	33.13±4.04 <sup>a</sup>	31.04±0.61 <sup>ab</sup>	26.50±1.57 <sup>bc</sup>	21.64±3.97 <sup>e</sup>
61	反式-1-甲基-4-(1-甲基乙基)环己-2-烯-1-醇	7212-40-0	12.97	1119	1121.9	8.30±1.41 <sup>A</sup>	7.41±1.10 <sup>AB</sup>	8.97±0.79 <sup>A</sup>	4.17±0.48 <sup>C</sup>	5.69±1.03 <sup>BC</sup>	4.89±0.73 <sup>c</sup>	8.26±0.21 <sup>a</sup>	6.95±0.80 <sup>b</sup>	4.14±0.36 <sup>c</sup>	6.80±0.53 <sup>b</sup>
62	(-)-4-萹品醇	20126-76-5	15.30	1175	1175	5.81±0.24 <sup>A</sup>	5.77±0.62 <sup>A</sup>	5.68±1.04 <sup>A</sup>	5.18±0.13 <sup>A</sup>	4.62±0.51 <sup>A</sup>	3.81±0.31 <sup>b</sup>	4.66±0.22 <sup>a</sup>	4.86±0.23 <sup>a</sup>	4.99±0.33 <sup>a</sup>	4.57±0.34 <sup>a</sup>
63	香叶醇	106-24-1	18.33	1246	1250	5.72±0.15 <sup>A</sup>	4.66±0.72 <sup>B</sup>	4.81±0.15 <sup>AB</sup>	4.15±0.71 <sup>BC</sup>	3.39±0.58 <sup>C</sup>	3.73±0.27 <sup>a</sup>	3.94±0.35 <sup>a</sup>	4.10±0.33 <sup>a</sup>	3.97±0.30 <sup>a</sup>	3.69±0.34 <sup>a</sup>
64	(2E,4S,7E)-4-异丙基-1,7-二甲基环癸-2,7-二烯醇	198991-79-6	31.50	1566	1569	5.44±0.91 <sup>A</sup>	5.30±0.47 <sup>A</sup>	5.20±0.59 <sup>A</sup>	2.71±0.42 <sup>B</sup>	2.96±0.29 <sup>B</sup>	4.24±0.71 <sup>bc</sup>	5.98±0.68 <sup>a</sup>	4.47±0.37 <sup>b</sup>	3.32±0.15 <sup>cd</sup>	2.60±0.33 <sup>d</sup>
65	1H-环戊基[1,3]环丙烷[1,2]苯-3-醇,八氢-3,7-二甲基-4-(1-甲基乙基)-(3S,3aR,3bR,4S,7R,7aR)-	23445-02-5	29.14	1505	1510	4.67±0.66 <sup>A</sup>	4.68±0.78 <sup>A</sup>	5.21±1.15 <sup>A</sup>	3.96±0.80 <sup>A</sup>	4.43±0.15 <sup>A</sup>	2.52±0.72 <sup>c</sup>	5.12±0.45 <sup>a</sup>	4.85±0.44 <sup>ab</sup>	4.39±0.21 <sup>ab</sup>	4.06±0.27 <sup>b</sup>
66	反式-薄荷基-2,8-二烯-1-醇	1000374-16-7	15.67	1184	1185	3.18±0.58 <sup>A</sup>	2.47±0.34 <sup>AB</sup>	2.92±0.81 <sup>AB</sup>	2.28±0.15 <sup>AB</sup>	1.93±0.17 <sup>B</sup>	1.99±0.16 <sup>b</sup>	2.37±0.21 <sup>ab</sup>	2.59±0.16 <sup>a</sup>	2.34±0.25 <sup>ab</sup>	1.96±0.23 <sup>b</sup>
67	3-乙基-3-甲基-2-(1-甲基乙基)-6-(1-甲基乙基)-环己醇, [1R-(1α,2α,3β,6α)]-	35727-45-8	35.82	1681	1697	1.31±0.32 <sup>AB</sup>	1.38±0.42 <sup>AB</sup>	1.71±0.40 <sup>A</sup>	0.84±0.27 <sup>B</sup>	1.41±0.37 <sup>AB</sup>	0.97±0.16 <sup>b</sup>	1.56±0.16 <sup>a</sup>	1.62±0.08 <sup>a</sup>	1.06±0.14 <sup>b</sup>	0.96±0.46 <sup>b</sup>

续表 4

序号	中文名	CAS	保留时 间(min)	保留指数		质量浓度(μg/g)										
				计算值	参考值	O-9	O-10	O-11	O-12	O-1	N-9	N-10	N-11	N-12	N-1	
68	顺式-4-(异丙基)-1-甲基 环己-2-烯-1-醇	29803-82-5	13.77	1138	1139	0.96± 0.24 <sup>A</sup>	0.93± 0.29 <sup>A</sup>	0.93± 0.37 <sup>A</sup>	0.94± 0.22 <sup>A</sup>	0.70± 0.04 <sup>A</sup>	0.71± 0.10 <sup>a</sup>	0.73± 0.05 <sup>a</sup>	0.78± 0.24 <sup>a</sup>	0.89± 0.19 <sup>a</sup>	0.74± 0.22 <sup>a</sup>	
69	环己醇, 1-甲基-4-(1-甲 基乙基)-, 顺式-	7299-41-4	12.38	1105	1121	8.20± 0.59 <sup>B</sup>	ND	ND	ND	13.34± 0.29 <sup>A</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	
70	3-环己烯-1-乙醇, β, 4- Dimethyl-, [S-(R*,S*)]-	13835-75-1	20.30	1292	1288	ND	ND	ND	ND	4.39± 0.19	ND	ND	ND	ND	4.66± 0.28	
71	T-依兰醇	19912-62-0	34.02	1632	1632	ND	ND	ND	0.82± 0.02 <sup>A</sup>	0.90± 0.17 <sup>A</sup>	ND	ND	ND	1.14± 0.09	ND	
72	橙花叔醇	7212-44-4	30.98	1552	1561	ND	ND	ND	ND	ND	2.87± 0.46	ND	ND	ND	ND	
73	橙花醇	106-25-2	17.47	1226	1225	192.34± 37.64	ND	ND	ND	ND	152.30± 0.76 <sup>a</sup>	ND	ND	37.49± 0.00 <sup>b</sup>	19.39± 5.36 <sup>c</sup>	
74	异-桉油烯醇	88395-46-4	33.43	1616	1628	0.44± 0.047 <sup>B</sup>	ND	ND	ND	0.56± 0.07 <sup>A</sup>	0.22± 0.07 <sup>b</sup>	0.49± 0.07 <sup>a</sup>	0.40± 0.08 <sup>ab</sup>	0.42± 0.03 <sup>ab</sup>	0.48± 0.18 <sup>a</sup>	
75	α-荜澄茄醇	481-34-5	34.02	1632	1635	1.07± 0 <sup>A</sup>	ND	0.95± 0.28 <sup>A</sup>	0.61± 0.06 <sup>B</sup>	ND	0.76± 0.014 <sup>c</sup>	1.25± 0.12 <sup>a</sup>	ND	1.03± 0.05 <sup>b</sup>	0.91± 0.16 <sup>bc</sup>	
76	(-)-蓝桉醇	489-41-8	31.82	1574	1580	1.45± 0.33 <sup>B</sup>	1.67± 0.33 <sup>AB</sup>	1.99± 0.03 <sup>A</sup>	1.44± 0.26 <sup>B</sup>	ND	1.10± 0.16 <sup>b</sup>	1.77± 0.29 <sup>a</sup>	1.79± 0.21 <sup>a</sup>	ND	ND	
77	(-)-顺式-异萜啶醇	96555-02-1	16.22	1197	1228	ND	ND	2.59± 0.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
78	L-香芹醇	99-48-9	17.70	1232	1225	3.14± 0.40 <sup>A</sup>	2.55± 0.22 <sup>A</sup>	2.88± 0.40 <sup>A</sup>	2.77± 0.31 <sup>A</sup>	ND	2.47± 0.23 <sup>a</sup>	2.59± 0.19 <sup>a</sup>	2.51± 0.26 <sup>a</sup>	2.63± 0.15 <sup>a</sup>	ND	
79	S-(Z)-3,7,11-三甲基- 1,6,10-十二烷三烯-3-醇	142-50-7	31.00	1553	1566	ND	3.47± 0.02 <sup>A</sup>	3.86± 0.58 <sup>A</sup>	ND	ND	ND	ND	3.49± 0.38 <sup>a</sup>	2.84± 0.05 <sup>b</sup>	ND	
80	正辛醇	111-87-5	10.99	1068	1068	7.75± 1.24 <sup>A</sup>	5.49± 0.69 <sup>B</sup>	6.93± 0.36 <sup>A</sup>	ND	ND	5.39± 0.47 <sup>b</sup>	5.40± 0.39 <sup>b</sup>	6.20± 0.41 <sup>a</sup>	ND	ND	
81	(2R,5R)-2-甲基-5-丙烷- 2-基双环[3.1.0]己烷-2- 醇	17699-16-0	10.91	1065	1064	11.32± 0.26 <sup>B</sup>	13.42± 1.97 <sup>AB</sup>	14.34± 2.10 <sup>A</sup>	11.74± 1.03 <sup>B</sup>	ND	9.59± 1.01 <sup>b</sup>	11.97± 0.59 <sup>ab</sup>	11.21± 0.54 <sup>ab</sup>	12.06± 0.62 <sup>ab</sup>	14.11± 2.87 <sup>a</sup>	
82	α-松油醇	98-55-5	16.09	1194	1200	118.62± 9.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
83	3-环己烯-1-乙醇, β, 4- Dimethyl-, [R-(R*,R*)]-	13835-30-8	20.33	1293	1288	6.70± 1.22 <sup>AB</sup>	6.03± 0.70 <sup>AB</sup>	7.18± 1.03 <sup>A</sup>	5.33± 0.24 <sup>B</sup>	ND	4.97± 0.53 <sup>a</sup>	5.75± 0.43 <sup>a</sup>	5.77± 0.51 <sup>a</sup>	5.32± 0.30 <sup>a</sup>	ND	
					合计	903.71± 20.60 <sup>A</sup>	664.24± 22.86 <sup>C</sup>	717.82± 7.17 <sup>B</sup>	601.04± 5.21 <sup>D</sup>	569.83± 11.49 <sup>E</sup>	635.05± 17.91 <sup>a</sup>	659.64± 17.68 <sup>a</sup>	659.05± 13.19 <sup>a</sup>	582.24± 16.71 <sup>b</sup>	435.70± 16.97 <sup>c</sup>	
	醛类															
84	癸醛	112-31-2	16.49	1203	1207	83.68± 2.78 <sup>A</sup>	64.05± 4.28 <sup>B</sup>	66.32± 2.62 <sup>B</sup>	80.70± 6.87 <sup>A</sup>	70.44± 1.12 <sup>B</sup>	73.50± 5.21 <sup>a</sup>	66.75± 2.48 <sup>ab</sup>	64.24± 2.38 <sup>b</sup>	69.42± 1.40 <sup>ab</sup>	67.77± 3.50 <sup>ab</sup>	
85	(+)-香茅醛	2385-77-5	14.19	1148	1152	45.72± 0.90 <sup>C</sup>	49.76± 5.85 <sup>BC</sup>	55.39± 3.03 <sup>AB</sup>	61.37± 1.66 <sup>A</sup>	58.31± 1.82 <sup>A</sup>	41.86± 4.60 <sup>c</sup>	56.53± 1.83 <sup>a</sup>	48.94± 2.71 <sup>b</sup>	55.37± 3.37 <sup>ab</sup>	55.76± 3.11 <sup>a</sup>	
86	甜橙醛	17909-77-2	37.95	1740	1750	46.24± 4.93 <sup>A</sup>	41.83± 7.10 <sup>AB</sup>	34.12± 2.43 <sup>BC</sup>	24.16± 2.03 <sup>D</sup>	33.13± 1.50 <sup>C</sup>	29.56± 0.30 <sup>bc</sup>	45.43± 4.72 <sup>a</sup>	41.26± 3.32 <sup>a</sup>	37.12± 4.17 <sup>ab</sup>	28.09± 6.63 <sup>c</sup>	
87	L-紫苏醛	2111-75-3	19.40	1271	1271	41.01± 3.62 <sup>AB</sup>	34.96± 3.15 <sup>C</sup>	43.80± 1.11 <sup>A</sup>	37.01± 1.68 <sup>BC</sup>	33.24± 1.80 <sup>C</sup>	25.83± 1.00 <sup>b</sup>	33.16± 1.32 <sup>a</sup>	33.71± 2.39 <sup>a</sup>	34.55± 1.96 <sup>a</sup>	31.28± 1.30 <sup>a</sup>	
88	β-甜橙醛	60066-88-8	35.95	1684	1695	36.03± 3.45 <sup>A</sup>	37.96± 6.84 <sup>A</sup>	19.75± 0.63 <sup>B</sup>	18.21± 0.95 <sup>B</sup>	22.90± 2.81 <sup>B</sup>	26.37± 1.51 <sup>bc</sup>	41.81± 6.58 <sup>a</sup>	30.72± 2.59 <sup>b</sup>	27.01± 2.14 <sup>bc</sup>	22.05± 3.89 <sup>c</sup>	
89	十二醛	112-54-9	25.02	1404	1405	33.68± 2.72 <sup>B</sup>	33.14± 1.77 <sup>B</sup>	47.01± 2.43 <sup>A</sup>	41.86± 5.80 <sup>A</sup>	48.98± 5.41 <sup>A</sup>	23.58± 5.40 <sup>b</sup>	37.83± 4.52 <sup>a</sup>	37.49± 0.57 <sup>a</sup>	41.38± 1.29 <sup>a</sup>	41.02± 1.11 <sup>a</sup>	
90	(Z)-3,7-二甲基 辛-2,6-二烯醛	106-26-3	17.80	1234	1235	15.88± 0.51 <sup>A</sup>	11.53± 0.96 <sup>B</sup>	13.74± 2.07 <sup>AB</sup>	14.46± 1.56 <sup>A</sup>	11.58± 0.74 <sup>B</sup>	10.27± 1.25 <sup>b</sup>	11.07± 0.80 <sup>b</sup>	13.74± 0.82 <sup>a</sup>	12.06± 0.56 <sup>ab</sup>	11.77± 0.93 <sup>b</sup>	
91	十一醛	112-44-7	20.75	1303	1301	12.37± 0.69 <sup>A</sup>	10.65± 0.85 <sup>A</sup>	13.46± 2.70 <sup>A</sup>	13.82± 2.01 <sup>A</sup>	11.57± 0.99 <sup>A</sup>	8.21± 0.96 <sup>b</sup>	10.96± 0.86 <sup>a</sup>	11.17± 0.99 <sup>a</sup>	11.96± 0.70 <sup>a</sup>	10.66± 0.91 <sup>a</sup>	
92	反式-2-己烯醛	6728-26-3	4.70	844	847	10.87± 1.24 <sup>A</sup>	5.82± 0.40 <sup>B</sup>	4.66± 0.38 <sup>B</sup>	1.94± 0.20 <sup>C</sup>	0.95± 0.27 <sup>C</sup>	5.14± 0.67 <sup>a</sup>	5.15± 0.63 <sup>a</sup>	4.85± 0.90 <sup>a</sup>	1.51± 0.07 <sup>b</sup>	1.50± 0.19 <sup>b</sup>	
93	丁香醛C	53447-48-6	14.00	1144	1157	3.60± 0.74 <sup>B</sup>	5.12± 0.73 <sup>A</sup>	5.32± 0.66 <sup>A</sup>	1.32± 0.19 <sup>C</sup>	1.10± 0.00 <sup>C</sup>	3.14± 0.96 <sup>a</sup>	3.59± 1.62 <sup>a</sup>	2.74± 0.72 <sup>a</sup>	2.06± 0.59 <sup>a</sup>	1.90± 0.23 <sup>a</sup>	
94	肉豆蔻醛	124-25-4	33.02	1605	1606	3.52± 0.27 <sup>C</sup>	4.60± 1.26 <sup>BC</sup>	4.92± 0.44 <sup>B</sup>	3.807± 0.38 <sup>BC</sup>	6.59± 0.22 <sup>A</sup>	2.11± 0.16 <sup>c</sup>	4.06± 0.57 <sup>b</sup>	5.01± 0.46 <sup>ab</sup>	5.86± 0.24 <sup>a</sup>	4.97± 1.36 <sup>ab</sup>	
95	(2E)-2-十四碳烯醛	51534-36-2	35.20	1654	1673.2	2.35± 0.14 <sup>B</sup>	2.04± 0.00 <sup>C</sup>	3.41± 0.19 <sup>A</sup>	3.56± 0.22 <sup>A</sup>	3.43± 0.07 <sup>A</sup>	1.89± 0.26 <sup>c</sup>	2.97± 0.14 <sup>b</sup>	3.62± 0.19 <sup>b</sup>	3.57± 0.75 <sup>b</sup>	4.76± 0.50 <sup>a</sup>	
96	5-异丙烯基-2-甲基环 戊-1-甲醛	1000190-36-8	16.71	1208	1271	1.75± 0.20 <sup>A</sup>	1.47± 0.33 <sup>AB</sup>	1.32± 0.50 <sup>AB</sup>	1.28± 0.24 <sup>AB</sup>	1.10± 0.03 <sup>B</sup>	1.15± 0.06 <sup>a</sup>	1.20± 0.10 <sup>a</sup>	1.04± 0.23 <sup>a</sup>	1.22± 0.09 <sup>a</sup>	1.08± 0.21 <sup>a</sup>	
97	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二 烯醛	141-27-5	19.08	1264	1269	ND	ND	ND	ND	29.06± 0.38	ND	ND	ND	ND	28.11± 1.64	
98	(Z)-9-十六碳烯醛	56219-04-6	39.57	1787	1759	ND	ND	ND	ND	0.76± 0.09	ND	ND	0.42± 0.05 <sup>b</sup>	0.56± 0.11 <sup>a</sup>	0.57± 0.10 <sup>a</sup>	
99	十六醛	629-80-1	40.33	1809	1807	ND	ND	ND	0.49± 0.170 <sup>B</sup>	0.90± 0.56 <sup>A</sup>	ND	ND	0.57± 0.06	ND	ND	
100	反式-2-癸烯醛	3913-81-3	18.84	1258	1260	ND	ND	ND	1.08± 0.18 <sup>B</sup>	1.30± 0.05 <sup>A</sup>	0.56± 0.03 <sup>c</sup>	0.56± 0.18 <sup>c</sup>	0.86± 0.32 <sup>bc</sup>	1.15± 0.30 <sup>ab</sup>	1.39± 0.35 <sup>a</sup>	
101	丁香醛D	53447-47-5	14.60	1158	1169	ND	ND	ND	ND	ND	1.38± 0.08 <sup>a</sup>	1.62± 0.08 <sup>a</sup>	1.50± 0.36 <sup>a</sup>	ND	ND	

续表 4

序号	中文名	CAS	保留时 间(min)	保留指数		质量浓度(μg/g)									
				计算值	参考值	O-9	O-10	O-11	O-12	O-1	N-9	N-10	N-11	N-12	N-1
102	反式-2,4-癸二烯醛	25152-84-5	21.18	1313	1312	ND	ND	1.26± 0.40 <sup>A</sup>	1.48± 0.25 <sup>A</sup>	1.74± 0.75 <sup>A</sup>	0.66± 0.017 <sup>c</sup>	0.94± 0.28 <sup>bc</sup>	1.03± 0.26 <sup>bc</sup>	1.46± 0.11 <sup>a</sup>	1.26± 0.12 <sup>ab</sup>
103	柠檬醛	5392-40-5	19.07	1263	1242.5	37.24± 1.78 <sup>A</sup>	28.59± 2.24 <sup>C</sup>	39.69± 0.40 <sup>A</sup>	33.25± 2.20 <sup>B</sup>	ND	24.85± 3.47 <sup>b</sup>	ND	31.47± 2.67 <sup>a</sup>	29.48± 1.44 <sup>a</sup>	ND
104	(Z)-异柠檬醛	1000414-18-0	14.50	1156	1165.3	0.61± 0.06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.49± 0.01	ND	ND
105	顺-7-十四烯醛	65128-96-3	32.34	1587	1597	ND	ND	ND	ND	1.96± 0.36	ND	ND	ND	1.35± 0.20 <sup>a</sup>	1.48± 0.82 <sup>a</sup>
106	金合欢醛	19317-11-4	37.45	1726	1719	ND	ND	ND	ND	1.43± 0.13	ND	ND	ND	1.05± 0.07 <sup>a</sup>	0.76± 0.17 <sup>b</sup>
					合计	374.55± 7.22 <sup>A</sup>	331.53± 17.87 <sup>B</sup>	354.17± 6.85 <sup>AB</sup>	339.80± 19.46 <sup>B</sup>	340.45± 13.18 <sup>B</sup>	280.05± 16.29 <sup>b</sup>	323.64± 21.79 <sup>a</sup>	334.88± 12.77 <sup>a</sup>	338.15± 15.51 <sup>a</sup>	316.18± 8.90 <sup>a</sup>
酯类															
107	乙酸橙花酯	141-12-8	22.98	1355	1359	86.97± 12.54 <sup>B</sup>	88.45± 7.30 <sup>B</sup>	112.17± 10.00 <sup>A</sup>	87.59± 10.01 <sup>B</sup>	83.33± 2.34 <sup>B</sup>	57.18± 2.59 <sup>c</sup>	85.05± 2.38 <sup>a</sup>	88.08± 3.91 <sup>a</sup>	88.00± 2.74 <sup>a</sup>	76.06± 1.99 <sup>b</sup>
108	棕榈酸甲酯	112-39-0	43.95	1924	1924	12.36± 1.73 <sup>A</sup>	2.22± 0.72 <sup>BC</sup>	2.43± 0.16 <sup>B</sup>	0.86± 0.06 <sup>BC</sup>	0.69± 0.40 <sup>C</sup>	1.20± 0.17 <sup>abc</sup>	1.92± 0.63 <sup>a</sup>	1.69± 0.17 <sup>ab</sup>	1.01± 0.21 <sup>bc</sup>	0.66± 0.50 <sup>c</sup>
109	乙酸香叶酯	105-87-3	23.67	1372	1377	4.44± 0.56 <sup>A</sup>	4.58± 1.03 <sup>A</sup>	5.42± 0.53 <sup>A</sup>	4.79± 0.93 <sup>A</sup>	4.31± 0.16 <sup>A</sup>	2.66± 0.32 <sup>c</sup>	3.92± 0.23 <sup>b</sup>	4.66± 0.23 <sup>a</sup>	4.47± 0.26 <sup>a</sup>	3.86± 0.18 <sup>b</sup>
110	棕榈酸乙酯	628-97-7	46.39	1984	1984	1.92± 0.81 <sup>A</sup>	1.36± 0.32 <sup>A</sup>	1.34± 0.35 <sup>A</sup>	1.05± 0.17 <sup>A</sup>	1.04± 0.04 <sup>A</sup>	0.51± 0.21 <sup>b</sup>	0.60± 0.10 <sup>b</sup>	0.93± 0.37 <sup>ab</sup>	1.18± 0.36 <sup>a</sup>	0.67± 0.21 <sup>ab</sup>
111	癸酸甲酯	110-42-9	21.40	1318	1321	0.30± 0.13 <sup>A</sup>	0.19± 0.15 <sup>AB</sup>	0.21± 0.02 <sup>AB</sup>	0.1± 0.00 <sup>B</sup>	0.10± 0.00 <sup>B</sup>	0.16± 0.02 <sup>b</sup>	0.24± 0.04 <sup>ab</sup>	0.32± 0.15 <sup>a</sup>	0.14± 0.01 <sup>b</sup>	0.11± 0.04 <sup>b</sup>
112	硬脂酸甲酯C18	112-61-8	50.23	2123	2123.1	0.36± 0.16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.06± 0.01	ND	ND
113	3,7-二甲基辛-6-烯基辛酸酯	72934-05-5	43.47	1902	1916.2	ND	ND	ND	ND	ND	0.09± 0.01	ND	ND	ND	ND
114	亚油酸甲酯	112-63-0	49.45	2080	2081	3.88± 0.36	ND	ND	ND	ND	0.20± 0.03 <sup>b</sup>	0.39± 0.14 <sup>b</sup>	0.98± 0.44 <sup>a</sup>	0.29± 0.11 <sup>b</sup>	ND
115	邻氨基苯甲酸甲酯	85-91-6	24.81	1398	1402	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.31± 0.09	ND	ND	ND
116	十五烷酸甲酯	7132-64-1	40.61	1817	1820	0.25± 0.05 <sup>A</sup>	0.12± 0.06 <sup>B</sup>	0.09± 0.01 <sup>B</sup>	ND	ND	0.09± 0.01	ND	ND	ND	ND
117	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	44.74	1959	1959.7	0.31± 0.12 <sup>A</sup>	0.20± 0.07 <sup>AB</sup>	0.28± 0.12 <sup>AB</sup>	ND	0.12± 0.01 <sup>B</sup>	0.22± 0.05 <sup>ab</sup>	0.10± 0.00 <sup>c</sup>	0.12± 0.05 <sup>c</sup>	0.23± 0.00 <sup>a</sup>	0.15± 0.02 <sup>bc</sup>
118	亚麻酸甲酯	301-00-8	49.58	2063	2047	2.54± 0.26 <sup>A</sup>	0.52± 0.30 <sup>B</sup>	0.24± 0.16 <sup>B</sup>	ND	ND	0.28± 0.02 <sup>b</sup>	0.41± 0.03 <sup>a</sup>	0.33± 0.11 <sup>ab</sup>	ND	ND
119	1-萘啉羧酸,3-(羟基甲基)-4-(苯基甲基)-1,1-二甲基乙基酯	3886-78-0	13.53	1132	1134	ND	3.70± 0.19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.66± 0.12	ND
					合计	113.31± 13.12 <sup>AB</sup>	101.34± 9.30 <sup>BC</sup>	122.18± 9.76 <sup>A</sup>	94.40± 10.37 <sup>BC</sup>	89.61± 2.88 <sup>C</sup>	62.60± 2.81 <sup>c</sup>	93.93± 2.99 <sup>a</sup>	97.17± 4.13 <sup>a</sup>	99.07± 3.69 <sup>a</sup>	81.52± 1.51 <sup>b</sup>
酮类															
120	右旋香芹酮	2244-16-8	18.03	1239	1234	9.07± 0.48 <sup>A</sup>	7.22± 0.58 <sup>AB</sup>	8.58± 1.83 <sup>AB</sup>	7.45± 0.34 <sup>AB</sup>	7.05± 0.45 <sup>B</sup>	6.01± 0.60 <sup>b</sup>	7.19± 0.35 <sup>a</sup>	7.32± 0.42 <sup>a</sup>	7.50± 0.38 <sup>a</sup>	6.76± 0.46 <sup>ab</sup>
121	薄荷酮	89-81-6	18.44	1249	1247	1.58± 0.17 <sup>A</sup>	1.41± 0.35 <sup>A</sup>	1.59± 0.59 <sup>A</sup>	1.42± 0.24 <sup>A</sup>	1.16± 0.07 <sup>A</sup>	0.99± 0.10 <sup>a</sup>	1.06± 0.22 <sup>a</sup>	1.04± 0.37 <sup>a</sup>	1.25± 0.21 <sup>a</sup>	1.15± 0.27 <sup>a</sup>
122	L(-)-樟脑	464-48-2	13.95	1143	1145	ND	ND	ND	ND	0.30± 0.07	ND	ND	ND	ND	0.30± 0.09
123	3-甲基-6-(1-甲基亚乙基)-2-环己烯-1-酮	491-09-8	21.94	1331	1297	1.37± 0.12 <sup>A</sup>	1.32± 0.37 <sup>A</sup>	1.46± 0.53 <sup>A</sup>	1.29± 0.29 <sup>A</sup>	1.09± 0.10 <sup>A</sup>	ND	0.95± 0.10 <sup>a</sup>	0.97± 0.19 <sup>a</sup>	1.11± 0.12 <sup>a</sup>	ND
					合计	12.01± 0.77 <sup>A</sup>	9.95± 1.00 <sup>A</sup>	11.63± 2.86 <sup>A</sup>	10.16± 0.66 <sup>A</sup>	9.60± 0.55 <sup>A</sup>	7.00± 0.59 <sup>c</sup>	9.20± 0.65 <sup>ab</sup>	9.32± 0.96 <sup>ab</sup>	9.86± 0.71 <sup>a</sup>	8.21± 0.81 <sup>bc</sup>

注: ND, 未检出。

根据图 5B 可知, 5 个采摘阶段非有机贡柑果皮 VOCs 的种类数量分别为 95、85、92、92、89, 共有 VOCs 有 67 种, 从这 67 种共有 VOCs 中进一步筛选出 VIP>1 的差异 VOCs, 得到 15 种差异 VOCs (图 5D)。随着果实的成熟, 非有机贡柑果皮中(+)-柠檬烯和月桂烯的质量浓度整体呈增加趋势, 芳樟醇、香茅醇、乙酸橙花酯、 $\alpha$ -法呢烯、萘, 1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-、甜橙醛、 $\beta$ -甜橙醛、(-)-菊酯 D、(Z)-3,7-二甲基辛-2,6-二烯醛和  $\alpha$ -衣兰油烯的质量浓度整体呈先增后减的趋势, (+)-香茅醛和反式-1-甲基-4-(1-甲基乙基)环己-2-烯-1-醇的质量浓度整体呈先增后减而后再增的趋势, 癸醛

的质量浓度整体呈减少的趋势。5 个采摘阶段非有机贡柑果皮样品可分为三大类: 第一类是 9 月, 第二类是 10 月和 11 月, 第三类是 12 月和次年 1 月, 表明差异 VOCs 从 10 月份和 12 月份开始发生变化。由此可以看出, 有机和非有机贡柑果皮的差异 VOCs 可以有效区分 9 月、10 月和 11 月份与 12 月和次年 1 月份, 这与电子鼻检测结果一致。

有机和非有机贡柑果皮的萜烯类中质量浓度最高是 (+)-柠檬烯 (612.11~810.43  $\mu\text{g/g}$  和 353.03~714.92  $\mu\text{g/g}$ ), 主要通过甲羟戊酸途径合成<sup>[25]</sup>, 可赋予贡柑果皮柑橘香气<sup>[26]</sup>, 在次年 1 月份期间质量浓度最高; 醇类中芳樟醇 (356.73~403.02  $\mu\text{g/g}$  和 294.78~

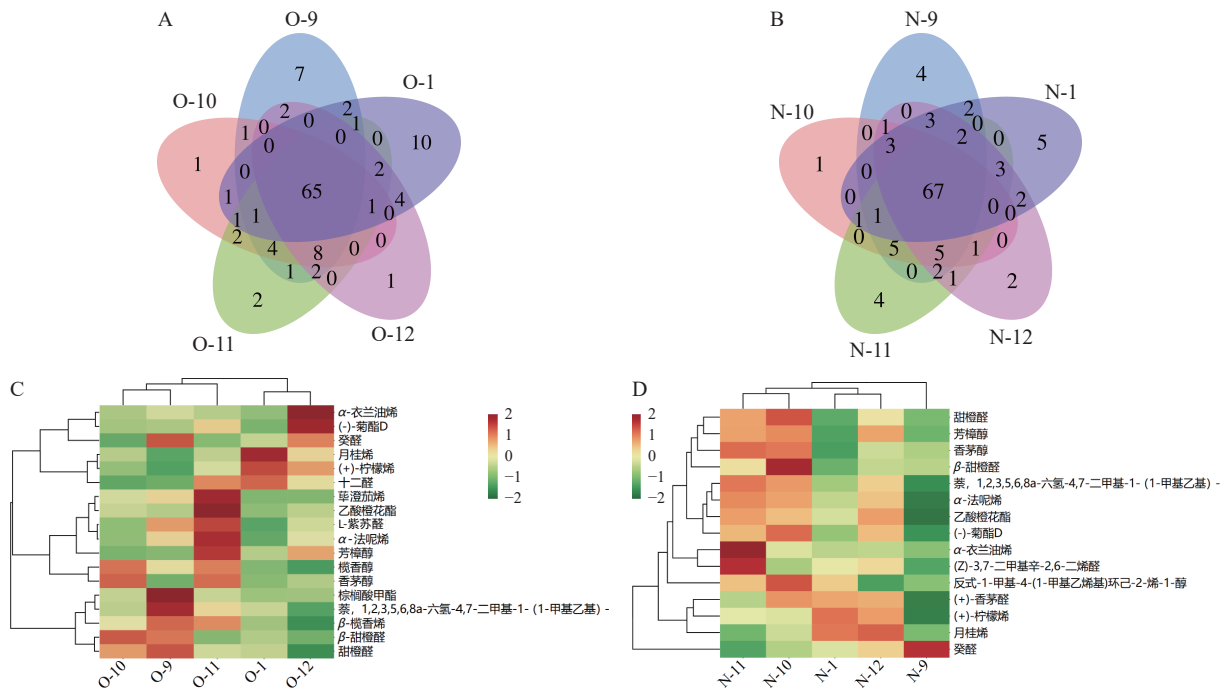


图 5 不同采摘期有机(O)贡柑果皮韦恩图(A)和差异 VOCs 聚类热图(C)以及不同采摘期非有机(N)贡柑果皮韦恩图(B)和差异 VOCs 聚类热图(D)

Fig.5 Wayne diagram (A) and cluster heatmap (C) of differential VOCs of OGM (O) peels and Wayne diagram (B) and cluster heatmap (D) of differential VOCs of NGM (N) peels at different harvest periods

346.68  $\mu\text{g/g}$ )、香茅醇(128.92~206.59  $\mu\text{g/g}$  和 54.36~223.93  $\mu\text{g/g}$ )和酯类中乙酸橙花酯(83.33~112.17  $\mu\text{g/g}$  和 57.18~88.08  $\mu\text{g/g}$ )的质量浓度最高,对于贡柑果皮整体风味起到积极作用,可以提高贡柑果皮中花果香气成分,均在 11 月份有较高质量浓度<sup>[26-28]</sup>;醛类中癸醛(64.05~83.68  $\mu\text{g/g}$  和 64.24~73.50  $\mu\text{g/g}$ )的质量浓度最高,一般表现为青草香和果香<sup>[29-30]</sup>,在 9 月份质量浓度最高;酮类呈现花果香、青香等香气<sup>[31]</sup>。总之,在采摘后期,(+)-柠檬烯对果皮柑橘香气具有重要贡献。据报道,GC-MS 结合 GC-IMS(气相色谱-离子迁移谱法)分析发现,贡柑具有橙子香气,这归因于癸醛;此外还来自(+)-柠檬烯、芳樟醇、乙酸橙花酯的柑橘香气<sup>[32]</sup>,其中,(+)-柠檬烯和芳樟醇是宽皮柑橘<sup>[32-33]</sup>的关键特征香气化合物。(+)-柠檬烯、芳樟醇、香茅醇、乙酸橙花酯和癸醛等,具有抗菌、抗氧化和抗癌活性<sup>[5,34]</sup>,可通过提炼加工,广泛应用于医药、保健品、化妆品和食品工业。

2.3.2 有机和非有机贡柑果皮 GC-MS 分析 为了更直观地比较两种栽培方式贡柑果皮样品之间 VOCs 种类的差异,绘制韦恩图,如图 6A 所示。O-9 和 N-9、O-10 和 N-10、O-11 和 N-11、O-12 和 N-12、O-1 和 N-1 的特有成分分别为 9 和 10、10 和 10、9 和 11、6 和 13、8 和 9,这些成分也可作为区分同一月份有机和非有机贡柑果皮样品的标记对照物质。在 5 个采摘阶段 10 个果皮样品中发现了 60 种共有 VOCs。为了进一步分析不同 VOCs 对于区分不同栽培方式果皮的贡献作用,筛选差异化学标记物,从 60 种共有 VOCs 中进一步筛选出  $P < 0.05$  且

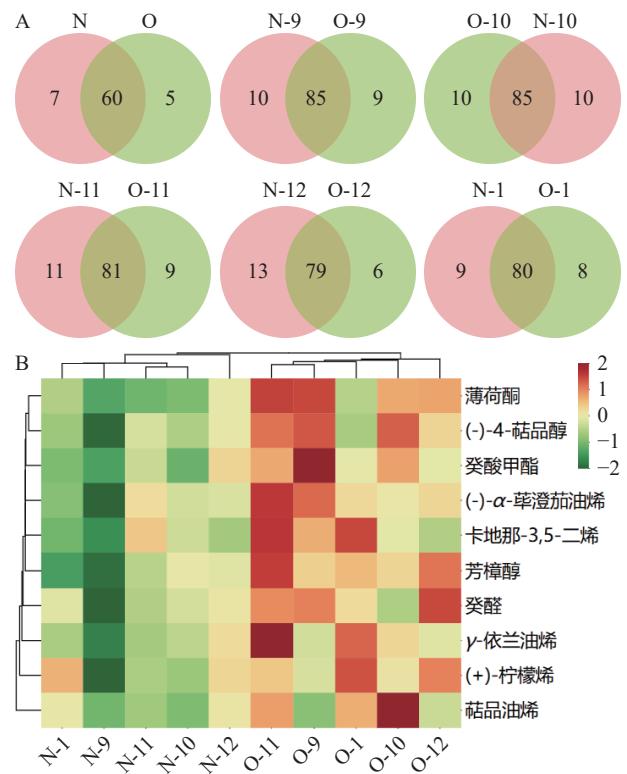


图 6 有机和非有机贡柑果皮 GC-MS 分析

Fig.6 GC-MS analysis of OGM (O) and NGM (N) peel  
注: A: 韦恩图; B: 差异 VOCs 聚类热图。

VIP>1 的差异 VOCs,得到 10 种差异 VOCs(图 6B),其中萜烯类 5 种、醇类 2 种、醛类 1 种、酮类 1 种和酯类 1 种。对贡柑果皮中 10 种差异 VOCs 指标参数进行标准化处理,用于构建有机和非有机贡柑果皮之间的层次聚类热图。可以看出,层次聚类热图将两

种栽培方式的贡柑果皮分为两个类群,有机贡柑果皮为第一大类,非有机贡柑果皮为第二大类,说明10种差异VOCs能有效区分有机和非有机贡柑果皮。与非有机贡柑果皮相比,这10种差异VOCs的质量浓度最为突出的是有机贡柑果皮,包括((+)-柠檬烯、芳樟醇、癸醛、(-)- $\alpha$ -萜澄茄油烯、卡地那-3,5-二烯、 $\gamma$ -依兰油烯、(-)-4-萜品醇、薄荷酮、萜品油烯、癸酸甲酯。

### 3 结论

本研究采用全自动色差仪、E-nose和HS-SPME-GC-MS分析技术,运用PCA和PLS-DA分析建立不同采摘期有机和非有机贡柑果皮样品的风味指纹图谱。9月到次年1月,贡柑果皮外观色泽由青绿色逐渐转变为橙黄色,有机贡柑果皮的 $L^*$ 、 $a^*$ 和 $b^*$ 值高于非有机贡柑果皮0.03%~0.89%、7.88%~214.19%和0.86%~4.96%,表明有机贡柑果皮的色泽更加亮黄。HS-SPME-GC-MS分析共鉴定出123种VOCs,萜烯类57种、醇类26种、醛类23种、酯类13种和酮类4种。E-nose和GC-MS分析结果显示,W1W(硫化物和萜烯类)感应器的响应值和萜烯类(包括(+)-柠檬烯)的质量浓度均最高,呈逐月增加的趋势,在次年1月份相对含量最高,且同一月份有机贡柑果皮的W1W感应器的响应值和萜烯类的质量浓度高于非有机贡柑果皮,表明果皮的柑橘香气随着果实的成熟而显著增加,且有机贡柑果皮的柑橘香气更浓郁。青果皮(9~11月份)和黄果皮(12~次年1月份)得到有效区分;与青果皮阶段相比,黄果阶段贡柑果皮的醇类的质量浓度显著较低( $P<0.05$ )。有机和非有机贡柑果皮分别筛选出18种和15种差异VOCs( $VIP>1$ ),包括(+)-柠檬烯、芳樟醇和香茅醇等,用于区分不同采摘期果皮样品。此外,共筛选到10种具有代表性的差异VOCs( $P<0.05$ , $VIP>1$ )能有效区分两种栽培方式的贡柑果皮样品,包括((+)-柠檬烯、芳樟醇和癸醛等。有机贡柑果皮5个采摘期样品分别有7、1、2、1和10个特有的化合物,非有机贡柑果皮5个采摘期样品分别有4、1、4、2和5个特有的化合物。有机和非有机贡柑果皮同一月份5个采摘期样品分别有9和10、10和10、9和11、6和13、8和9个特有的化合物。本文研究方法可以快速分析不同采摘阶段和不同栽培方式获得的所有样品中的特有风味指纹图谱。研究结果为鉴别贡柑果皮的香气品质和功效提供了有益信息,具有很大的工业化应用潜力。

© The Author(s) 2025. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

### 参考文献

[1] HUA J Q, WU Z J, JUN G Y. Using optimized random amplified polymorphic DNA RAPD markers to identify the category sta-

tus of *Citrus nobilis* Lour Gonggan[J]. *African Journal of Biotechnology*, 2011, 10(64): 13982-13990.

[2] WU Y, JIANG H, CHEN G, et al. Preventive effect of Gonggan (*Citrus Reticulata* Blanco var. Gonggan) peel extract on ethanol/HCl-induced gastric injury in mice via an anti-oxidative mechanism[J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2021, 12: 715306.

[3] LI G, ZHOU Q, LIU S, et al. Effect of *Tribute citrus* essential oil nanoemulsion-loaded gelatin on the gel behavior and gelation surface morphologies[J]. *Food Bioscience*, 2023, 51: 102322.

[4] BELTRAN A E, SALAZAR N A S, QUEZADA R A P, et al. Effect of conventional and organic fertilizers on volatile compounds of raspberry fruit[J]. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 2020, 48(2): 862-870.

[5] LIU H, WEN J, XU Y, et al. Evaluation of dynamic changes and formation regularity in volatile flavor compounds in *Citrus reticulata* 'chachi' peel at different collection periods using gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2022, 171: 114126.

[6] WANG P, WANG H, ZOU J, et al. Electronic nose and head space GC-IMS provide insights into the dynamic changes and regularity of volatile compounds in Zangju (*Citrus reticulata* cv. Manau Gan) peel at different maturation stages[J]. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 2023, 28(14): 5326.

[7] 周娟, 李丹阳, 陈健美, 等. 赣南早脐橙果实发育时期果皮挥发性成分分析[J]. *南方农业学报*, 2019, 50(2): 364-371.

[ZHOU J, LI D Y, CHEN J M, et al. Volatile components in fruit development period of Gannanzao navel orange[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2019, 50(2): 364-371.]

[8] QI C, LI J J, LE L W, et al. Metabolomic profiles and differential metabolites of volatile components in *Citrus aurantium* Changshan-huyou pericarp during different growth and development stages[J]. *Food Chemistry: X*, 2024, 23: 101631.

[9] LORENZO C, GARDE-CERDAN T, LARA J F, et al. Volatile composition of wines elaborated from organic and non-organic-grapes[J]. *Fermentation Technology*, 2015, 4(1): 1-8.

[10] JIAO H, WU S, LI J, et al. Effects of pelletized and coated organic fertilizers on flavor compounds of tomato fruits and leaves[J]. *Foods*, 2024, 13(11): 1653.

[11] RAFFO A, BAIAMONTE I, BUCCI R, et al. Effects of different organic and conventional fertilisers on flavour related quality attributes of cv. Golden Delicious apples[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 59(2): 964-972.

[12] LIU H, WU S, LIU M, et al. Exploring flavour profile changes of strawberry fruits under different organic fertilizer strategies by combining HS-SPME-GC-MS and metabolomics[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024, 135: 106653.

[13] 陈霖虹, 傅曼琴, 徐玉娟, 等. 不同贮藏方式陈皮品质及香气差异分析[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(21): 314-372. [CHEN L H, FU M Q, XU Y J, et al. Analysis on the quality and aroma differences of Chenpi in different storage methods[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50(21): 314-372.]

[14] LIU J, WAN Y, CHEN Y, et al. Evaluation of the effect of *Torulaspora delbrueckii* on important volatile compounds in navel orange original brandy using E-nose combined with HS-SPME-GC-MS[J]. *Food Chemistry*, 2024, 453: 139625.

[15] CHEN X, GU C, ZHU K, et al. Insight into the effects of different ripeness levels on the quality and flavor chemistry of Noni fruit (*Morinda citrifolia* L.) [J]. *Food Chemistry*, 2023, 434: 137408.

- [ 16 ] JASPREET S, SINGH C T, SINGH G P, et al. Comparison of fruit color and quality changes during fruit development in 'Kinnow' and 'W. Murcott' Mandarins[J]. *Erwerbs-Obstbau*, 2023, 65 (2): 369–377.
- [ 17 ] RICHARD M S, LUKE G, SEANNA H, et al. Concomitant phytonutrient and transcriptome analysis of mature fruit and leaf tissues of tomato (*Solanum lycopersicum* L. cv. Oregon Spring) grown using organic and conventional fertilizer[J]. *PLoS One*, 2020, 15(1): e0227429.
- [ 18 ] SHI J, CAO C, XU J, et al. Research advances on biosynthesis, regulation, and biological activities of apocarotenoid aroma in horticultural plants[J]. *Journal of Chemistry*, 2020: 31372042.
- [ 19 ] NIU Y, WANG R, XIAO Z, et al. Characterization of ester odorants of apple juice by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, odour threshold, aroma intensity and electronic nose[J]. *Food Research International*, 2019, 120: 92–101.
- [ 20 ] YU X, ZHANG W, XIN L, et al. Evaluation of flavor substances of rice bran kvass based on electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Chemistry: X*, 2024, 21: 101161.
- [ 21 ] LIN M, CHENG N, GAO X, et al. Comparative study on secondary metabolites from different citrus varieties in the production area of Zhejiang[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2023, 10: 1159676.
- [ 22 ] FARAJ H, G F G, JINHE B, et al. Effect of fruit maturity on volatiles and sensory descriptors of four mandarin hybrids[J]. *Journal of Food Science*, 2020, 85(5): 1548–1564.
- [ 23 ] İREM T, FERHAN B-T, GULSAH D N, et al. Recovery of citrus volatile substances from orange juice waste: Characterization with GC-MS, FTIR, 1H- and 13C-NMR spectroscopies[J]. *Phytochemistry Letters*, 2023, 57: 177–184.
- [ 24 ] LIU D, SHEN Q, LIN K, et al. The aroma profiles of dried gonggans: Characterization of volatile compounds in oven-dried and freeze-dried gonggan[J]. *Food Research International*, 2024, 191: 114716.
- [ 25 ] RONG N, HUANG L, YE P, et al. CgLS mediates limonene synthesis of main essential oil component in secretory cavity cells of *Citrus grandis* 'Tomentosa' fruits[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 280: 135671.
- [ 26 ] HOU J, LIANG L, WANG Y. Volatile composition changes in navel orange at different growth stages by HS-SPME-GC-MS[J]. *Food Research International*, 2020, 136: 109333.
- [ 27 ] PEREIRA I, SEVERINO P, SANTOS C A, et al. Linalool bioactive properties and potential applicability in drug delivery systems[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 171: 566–578.
- [ 28 ] REN J N, TAI Y N, DONG M, et al. Characterisation of free and bound volatile compounds from six different varieties of citrus fruits[J]. *Food Chemistry*, 2015, 185: 25–32.
- [ 29 ] XU Y, YAO L, WANG Y, et al. Comparative analysis of the aromatic profiles of citri sarcodactylis fructus from various geographical regions using GC-IMS, GC-MS, and sensory evaluation[J]. *Food Bioscience*, 2024, 58: 103752.
- [ 30 ] CHENG Y, HAN L, HUANG L, et al. Association between flavor composition and sensory profile in thermally processed mandarin juices by multidimensional gas chromatography and multivariate statistical analysis[J]. *Food Chemistry*, 2023, 419: 136026.
- [ 31 ] YU Y H, DONG D M, LI G, et al. From flavor to function: A review of fermented fruit drinks, their microbial profiles and health benefits[J]. *Food Research International*, 2024, 196: 115095.
- [ 32 ] SHI F, HYUK S J, G G F, et al. Differentiation between Flavors of Sweet Orange (*Citrus sinensis*) and Mandarin (*Citrus reticulata*) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(1): 203–211.
- [ 33 ] CHOI H S, KONDO Y, SAWAMURA M. Characterization of the odor-active volatiles in citrus Hyuganatsu (*Citrus tamurana* Hort. ex Tanaka) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(5): 2404–2408.
- [ 34 ] XIE X, XUE H, MA B, et al. Comparative analysis of hydrosol volatile components of *Citrus × Aurantium* 'Daidai' and *Citrus × Aurantium* L. dried buds with different extraction processes using headspace-solid-phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 2024, 29(15): 3498.