

基于HP-SPME-GC-MS法分析 沙田柚中的挥发性成分

钱敏¹, 潘奕丞¹, 赵文红^{1*}, 赵培静², 白卫东¹, 姜浩¹, 潘思轶³, 陈铎⁴

(1. 仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广东广州 510225)(2. 广东省华微检测股份有限公司, 广东广州 510700)
(3. 华中农业大学食品科技学院, 湖北武汉 430070)(4. 梅州市飞龙果业有限公司, 广东梅州 514600)

摘要: 为研究沙田柚果皮和果肉所含挥发性成分的种类、相对含量及香气成分差异, 拓展沙田柚加工副产品的再利用及沙田柚香精香料的配制, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析法(Headspace Solid Phase Microextraction Gas Chromatography-Mass Spectrometry HP-SPME-GC-MS)测定同一批沙田柚果皮和果肉挥发性成分, 并借助 ROAV 分析、热图、柱状图、比例弦图及雷达图对挥发性成分进行分析。结果表明, 沙田柚果皮共检测出 104 种挥发性成分, 主要成分为 *D*-柠檬烯(16.61%)和 β -蒎烯(12.83%); 果肉共检测出 50 种挥发性成分, 主要成分为叶醇(12.24%)和 *D*-柠檬烯(9.75%)。根据 ROAV 总值分析出对果皮风味贡献度最大物质为月桂烯, 对果肉风味贡献度最大物质为己醛。此外, 果皮中 *D*-杜松烯、 β -蒎烯含量占比较大, 而 *D*-柠檬烯占比较小, 果肉中己醛含量较多, 其中存在的正己醇可能是造成岭南产地沙田柚气味区别于其他产区或品种柚子的原因。该研究通过对岭南产地沙田柚果实进行挥发性成分的检测, 为沙田柚的综合开发、柚子果渣的再利用及沙田柚香精的研制提供了参考。

关键词: 沙田柚; 顶空固相微萃取; 挥发性成分; ROAV

文章编号: 1673-9078(2025)09-341-349

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.9.0939

Analysis of the Volatile Components in *Shatian pomelo* Based on the HP-SPME-GC-MS Method

QIAN Min¹, PAN Yicheng¹, ZHAO Wenhong^{1*}, ZHAO Peijing²,
BAI Weidong¹, JIANG Hao¹, PAN Siyi³, CHEN Duo⁴

(1.College of Light Industry and Food, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)
(2.Guangdong Huawei Testing Co. Ltd., Guangzhou 510700, China)(3.College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)(4.Meizhou City Dragon Fruit Industry Co. Ltd., Meizhou 514600, China)

Abstract: In order to study the types, relative contents and differences in aroma components of the volatile components in the peel and pulp of *Shatian pomelo*, to expand the reuse of *Shatian pomelo* processing by-products and enable the preparation of *Shatian pomelo* essence and flavoring, headspace solid-phase microextraction (HS-SPME)-gas

引文格式:

钱敏,潘奕丞,赵文红,等.基于HP-SPME-GC-MS法分析沙田柚中的挥发性成分[J].现代食品科技,2025,41(9):341-349.

QIAN Min, PAN Yicheng, ZHAO Wenhong, et al. Analysis of the volatile components in *Shatian pomelo* based on the HP-SPME-GC-MS method [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(9): 341-349.

收稿日期: 2024-07-03; 修回日期: 2024-12-07; 接受日期: 2024-12-09

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2022B0202050003)

作者简介: 钱敏(1983-), 女, 硕士, 高级实验师, 研究方向: 食品化学、食品加工安全控制, E-mail: 358854770@qq.com

通讯作者: 赵文红(1966-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品微生物等, E-mail: 848060091@qq.com

chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to determine the volatile components in the peel and pulp of the same batch of *Shatian pomelo*. The volatile components of peel and pulp were analyzed by ROAV analysis, heat map, column diagram, percentage chord diagram and radar charts. The results showed that 104 volatile components were detected in the peel, with the primary components being *D*-limonene (16.61%) and β -pinene (12.83%). 50 kinds of volatile components were detected in the flesh, with the predominant constituents being geraniol (12.24%) and *D*-limonene (9.75%). Based on the cumulative ROAV values, the substance that contributes the most to the flavor of the peel was laurene, whilst caproaldehyde was the greatest contributor to the flesh flavor. Furthermore, in the peel, the contents of *D*-juniperene and β -pinene exceeded that of *D*-limonene, whilst The pulp contained a larger amount of hexaldehyde, with the presence of n-hexanol may be the reason for the distinct aroma of *Shatian pomelo* from the Lingnan region compared with the pomelos from other regions or other varieties. Through an analysis of volatile components in *Shatian pomelo* fruit sourced from Lingnan, this study provides a reference for comprehensive development of *Shatian pomelo*, the reuse of pomelo residue and preparation of *Shatian pomelo* essence.

Key words: *Shatian pomelo*; headspace solid-phase microextraction; volatile components; ROAV

沙田柚 (*Shatian pomelo*) 属芸香科 (*Rutaceae*) 柑桔亚科 (*Auran-tiondeae*), 主要分布于中国长江以南地区, 广泛种植于广西和广东, 因最早种植于广西容县沙田村^[1], 现主产于我国广东、广西、福建、云南等省^[2], 其形状美观, 味道香甜, 耐贮藏, 在清朝乾隆皇帝将其列为贡品, 赐名“沙田柚”^[3]。沙田柚滋味清甜, 在民间认为其具有清热化痰、健脾消食等功效^[4], 同时富含的黄酮和膳食纤维等活性成分, 对促进肠道蠕动、预防和治疗心血管疾病等颇具功效^[5]。据报道, 水果加工废弃物已被全球公认为造成环境负担的重要因素, 柑橘类废弃物约占所有柑橘产量的 50%^[6], 目前柚子全球产量超 930 万吨^[7], 大部分柚子主要以鲜食为主, 而沙田柚不可食用部分占据整个沙田柚的 50%~60%^[8], 一般被直接丢弃或加工为饲料, 不仅浪费资源, 而且对环境造成污染。研究发现柚子果皮表面细胞中含有较多的芳香物质^[9], 经过提取得到具有芳香气味的油状液体, 称为精油, 由多种单萜、氧化单萜和倍半萜的复杂混合物组成^[7,10], 含量约占果皮鲜重的 1%~4.46%^[11,12]。柚皮精油具有广泛的生物活性, 如抗炎、抗焦虑、抗氧化和抗菌作用^[13], 同时拥有的独特清香味被人们所喜爱, 使之逐渐成为日用品、化妆品中常见的添加剂^[14]。大量关于柑橘类精油功能性作用的研究已开展, 贾雷^[15]发现柑橘精油所含的柠檬醛、辛醛和 α -松油醇可提供改变细胞形态, 破坏细胞膜和质膜, 导致细胞膜流动性和通透性改变而抑制微生物生长, 邓纬辉^[16]通过研究发现沙田柚精油对肺癌细胞的体外增殖有良好的抑制作用, 靖丽^[17]发现柑橘类精油里的 *D*-柠檬烯可降低肥胖

小鼠血清脂质中甘油三酯的含量, 对肥胖小鼠的脂代谢紊乱以及高血糖具有调节作用, Jahanafrooz 等^[18]利用柚子精油进行实验, 发现其可上调乳腺癌细胞中的肿瘤抑制因子 MEG3, 为柚子薄荷精油作为抗癌辅助药物在乳腺癌患者联合治疗中的潜在应用提供了新的见解。此外, 柑橘精油可加快紫外线对生鲜农产品的杀菌速度, 提高农产品微生物安全^[19], 或作为安全的植物抗菌剂和抗氧化剂使用^[20], 也可添加至沐浴露中提升产品的香气^[21]。柚子精油主要存在于柚子皮中, 具备多种作用, 但目前柚子不可食部分一般作为废弃物处理, 仅有少部分用来提取精油或加工成其他食品^[22], 因此, 积极开发柚子加工废弃物的挥发性成分, 对沙田柚的综合价格利用有着重要意义。

顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析法 (Headspace Solid Phase Microextraction Gas Chromatography-Mass Spectrometry HP-SPME-GC-MS) 是基于顶空固相微萃取、气相分离、质谱测定相对分子质量的一种分析方法^[23], 具备简单, 快速, 灵敏, 廉价和无溶剂的特点^[24], 已广泛用于食品挥发性风味的研究^[25-27], 可根据顶空吸附时温度的控制, 测量在不同温度下食品自身产生的风味组分。因此, 本研究采用 HP-SPME-GC-MS 法, 测量同一批沙田柚果皮及果肉在非高温情况下自然产生的挥发性成分的种类与差异, 探究沙田柚果皮及果肉富含的挥发性成分, 同时结合 ROAV 法分析影响果皮及果肉香气成分差异的关键挥发性成分, 以期对沙田柚整果或废弃物的加工再利用及沙田柚相关香精香料的配制提供理论研究。

1 材料与方法

1.1 原料

原料均选用产自岭南地区的沙田柚。

氯化钠(分析纯):天津市大茂化学试剂厂;超纯水:由北京普析通用仪器有限公司超纯水器制得。

1.2 主要仪器设备

DB-Wax 色谱柱和 6890-5973N GC-MS 联用仪:安捷伦科技(中国)有限公司;DXF-04C 粉碎机:广州市大祥电子机械设备有限公司;BSA224S-CW 电子分析天平:赛多利斯科学仪器(北京)有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理

用超纯水洗净沙田柚后,将果皮和果肉进行分离,用小刀切分为 1.00 cm 左右的小块,分别将其放入手提式粉碎机粉碎。准确称取 5.00 g 粉碎后果皮和果肉各 5 份,分别置于 10 mL 顶空瓶里,加入 2.00 g 氯化钠,密封后在常温下静置 15 min。

1.3.2 HS-SPME 萃取条件

参考李丽等^[28]的方法并稍做修改,为提高萃取速度,通过适当提高平衡温度,从而降低顶空平衡和萃取时间。

将样品置于 45 ℃ 条件下平衡 10 min,再将已老化完成的 DVB/CAR/PDMS 型固相微萃取萃取头(安捷伦科技(中国)有限公司)插入顶空中,在 45 ℃ 下萃取 35 min。进样口温度设为 250 ℃,解析 5 min。每种样品进行 5 次平行实验。

1.3.3 GC-MS 分析条件

参考曾鸣等^[29]的方法并稍做修改,通过提高进样口温度提高高沸点物质的气化速度、降低高沸点物质的拖尾现象,同时降低升温速度及增加保留时间来提高沙田柚不同挥发性成分的分离程度。

GC 条件:色谱柱:DB-Wax (30 m×0.25 mm×0.25 μm);GC 仪进样口温度:250 ℃。升温程序:40 ℃ 保持 5 min,以 2 ℃/min 升至 60 ℃,再以 5 ℃/min 升至 180 ℃,保持 5 min,最后以 10 ℃/min 升至 230 ℃,保持 10 min;载气为高纯氦气,采用不分流进样方式。

MS 条件:电子轰击(Electron Impact, EI)离子源,电子能量为 70 eV,四极杆温度 150 ℃,离

子源温度 230 ℃,质谱接口温度 280 ℃,扫描范围 35~500 u。

1.4 ROAV 分析

参考刘登勇等^[30]的方法,采用 ROAV 法确定沙田柚果皮及果肉中主要挥发性成分,按 OAV 公式确定对果皮或果肉风味贡献度最大的物质,并将其 ROAV 值设置为 100;其他挥发性成分的 ROAV 值按照 ROAV 公式计算:

$$OAV = \frac{C_i}{T_i} \quad (1)$$

$$ROAV \approx \frac{C_i}{C_{\max}} \times \frac{T_{\max}}{T_i} \times 100 \quad (2)$$

式中:

C_i ——目标化合物的相对含量, %;

T_i ——目标化合物的感觉阈值, mg/kg;

$C_{\max}$ ——对沙田柚果皮或果肉风味贡献最大组分的相对含量, %;

$T_{\max}$ ——对沙田柚果皮或果肉风味贡献最大组分的感觉阈值, mg/kg。

1.5 数据处理

实验所得的 GC-MS 数据使用 Chemicalbook 网站(www.chemicalbook.com)进行整理并获取不同物质的香型,同时采用 TBtools 软件绘制热图和 Origin 2021 软件绘制柱状图、比例弦图和雷达图,并对图表进行结果分析。

2 结果与讨论

2.1 沙田柚果皮及果肉挥发性成分总量与组分分析

为研究沙田柚不同组分的香气特征,采取 HP-SPME 与 GC-MS 联用的方法对沙田柚果皮及果肉的香气成分及相对含量进行鉴定及分析。据图 1 可知,共检测出 124 种挥发性成分,其中烯类 58 种,醇类 21 种,酯类 22 种,醛类 6 种,酮类 4 种,酸类 1 种,其他 12 种。烯类和酯类是沙田柚果皮的主要挥发性成分,相对含量分别为 68.09% 和 9.67%;醇类和烯类是沙田柚果肉的主要挥发性成分,相对含量分别为 21.44% 和 18.16%。果实的萜烯类化合物大多由萜类代谢途径生成,其余的酯类、醇类、醛类和酮类物质均可通过脂肪酸代谢途径或氨基酸代谢途径生成,并且果实中不同的底物

和酶活性会生成不同的香气物质^[28]，从而决定了沙田柚的香气。而沙田柚果皮或果肉不同平行之间挥发性成分相对含量的差异，可能与所用果实的大小、种植条件和管理方式等因素有关^[31]。在沙田柚果皮所测得的挥发性成分中，主要的烯类物质为 *D*-柠檬烯、 β -蒎烯、*D*-杜松烯、月桂烯、 β -依兰烯、 β -榄香烯、 δ -榄香烯、 α -萜荖茄油烯、罗勒烯、白菖烯和萜荖茄油宁烯。主要的醇类物质为香叶醇、芳樟醇、 α -松油醇和橙花醇。主要的酯类物质为己酸己酯、丁酸辛酯、异丁酸辛酯、己基丁酸酯和辛酸甲酯。主要的醛类物质为柠檬醛、合欢醛和癸醛。主要的酮类物质为圆柚酮。主要的其他类物质为 *b*-愈创木酚和间异丙基甲苯。在沙田柚果肉所测得的挥发性成分中，主要的烯类物质为 *D*-柠檬烯、 β -蒎烯、巴伦西亚橘烯和 *D*-杜松烯。主要的醇类物质为叶醇、正己醇、(*E*)-2-己烯-1-醇、庚醇、环庚醇、反-2-戊醇和 1-辛烯-3-醇。主要的酯类物质为 3-羟基己酸乙酯和邻甲氧基苯甲酸甲酯。主要的醛类物质为己醛、癸醛和乙醛。主要的酮类物质为圆柚酮、5-乙基-5H-呋喃-2-酮、橙花基丙酮、和香叶基丙酮。主要的酸类物质为醋酸。主要的其他类物质为丙基-环丙烷和甲氧基苯基-脒。

通过以上结果发现，沙田柚果皮中具有柑桔香、木质香、樟脑香的 *D*-柠檬烯和 β -蒎烯相对含量较高，推测这些物质可能对沙田柚果皮的香气具有一定贡献。与其他品种柚子果皮的挥发性成分相比^[32-34]，岭南产地的沙田柚所含 *D*-杜松烯成分、 β -蒎烯含量占比更大，而 *D*-柠檬烯占比更小。沙田柚果肉中具有青叶香、柑桔香、温和甜香、青香、草香和脂肪香的叶醇、*D*-柠檬烯和正己醇的相对含量较高，可能对沙田柚果肉的香气具有一定贡献。与其他产地或品种柚肉相比^[35-37]，岭南产地的沙田柚多检测出正己醇成分。Chen 等^[38]在台湾的葡萄柚、福建的蜜柚等 6 个产区不同品种柚子进行分析，均检测出柠檬烯和石竹烯成分，与本次实验检测结果相符合，推测 *D*-柠檬烯和 β -石竹烯未柚子的共同挥发性成分。

2.2 沙田柚果皮与果肉特征挥发性成分 ROAV 比较

果实香气的形成是多种挥发性化合物共同作用的结果^[39]，在检测出的众多挥发性成分中，相对含量较高的仅占据一部分，这部分挥发性成分组成了沙田柚独特的香气特征。研究发现，当挥发性成分的浓度一定时，感觉阈值越低的化合物越容易被人

体感知^[40]，为进一步筛选构成沙田柚果皮及果肉香型的关键挥发性成分，采用 ROAV 法将各挥发性成分与其香气阈值结合，评估不同挥发性成分对柚子果皮及果肉的贡献程度，以确定关键挥发性成分。当挥发性成分 ROAV ≥ 1.00 时，表明该挥发性成分为沙田柚的关键挥发性成分，当 $0.10 \leq \text{ROAV} < 1.00$ 时，表明该挥发性物质对沙田柚的总体风味具有重要的修饰作用^[19]，当 ROAV < 0.10 时，则认为该挥发性成分为潜在香气成分^[41]。

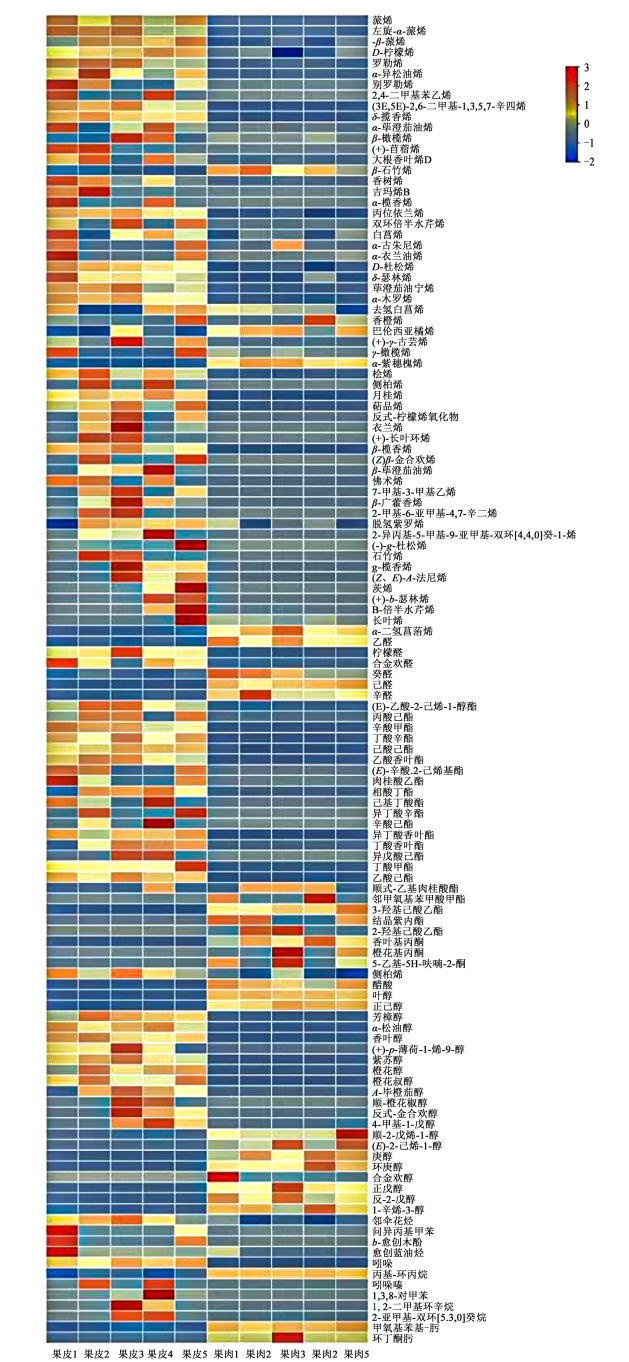


图 1 挥发性成分热图

Fig.1 Heat map of volatile components

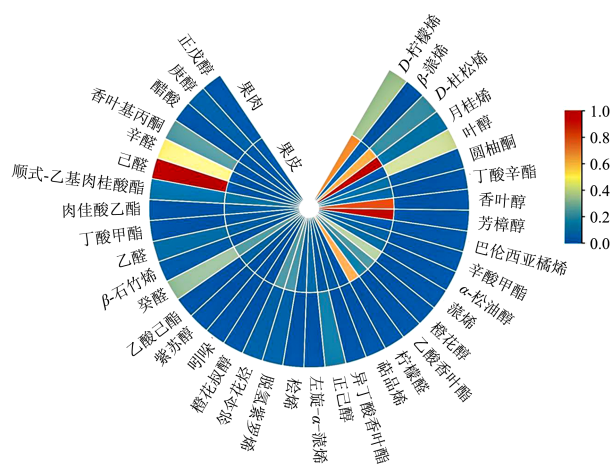


图 2 挥发性成分 ROAV 图

Fig.2 ROAV diagram of volatile component

根据前人研究结果,共确定 39 种挥发性化合物的感觉阈值^[41-44],结果见表 1。通过公式(1)确认月桂烯(0.016 6 mg/kg)和己醛(0.003 66 mg/kg)分别为果皮和果肉风味贡献最大组分,不同柑橘类作物都有不同的成分种类或含量差异,赋予果实特有的香气^[45],例如葡萄柚整果的香气主要是由诺卡酮^[46]和 1-p-氨基-8-硫醇^[47]提供。而该实验所测沙田柚果皮主要风味由月桂烯提供,果肉主要风味由己醛提供。将其 ROAV 值均设为 100,进行 ROAV 值比较分析,其结果如图 2 所示。结果表明,沙田柚果皮中 ROAV 值均大于 1 的物质有 12 种:月桂烯、芳樟醇、香叶醇、D-柠檬烯、柠檬醛、D-杜松烯、蒎烯、圆柚酮、癸醛、橙花醇、邻伞花烃和脱氢紫罗烯,认为这些挥发性成分可能是沙田柚果皮中关键性香气成分,对果皮整体香气贡献较大。这些物质大多为萜类化合物,在柑橘类水果中主要通过 MVA 途径生成^[48],可使柚子果皮呈现花香、柑橘香及甜香。同时乙酸香叶酯、顺式-乙基肉桂酸酯、 α -松油醇、左旋- α -蒎烯、丁酸辛酯、乙酸己酯、辛酸甲酯、桉烯、乙醛、肉桂酸乙酯和异丁酸香叶酯 ROAV 值介于 0.10~1.00 之间,对柚子果皮的香气具有修饰作用。这些物质大多为酯类化合物,辅以烯类、醛类和醇类物质,在沙田柚中是经过植物光合作用产生的次级代谢产物^[49],这些化合物主要呈现花香、青草香、木香及水果香。其中月桂烯在果皮中 ROAV 值最大,在果蔬中可由脂类物质转化成的油酸或亚油酸,通过氧化或酶解生产,其感觉阈值在果肉中最低,呈现出水果香和

青草味。沙田柚果肉中 ROAV 值均大于 1 的物质有 6 种：己醛、辛醛、叶醇、*D*-柠檬烯、癸醛、香叶基丙酮和 *D*-杜松烯，认为这些挥发性成分可能是沙田柚果肉中关键性香气成分，对果肉整体香气贡献较大。其中己醛在果肉中 ROAV 值最大，在果蔬中可由脂类物质转化成的油酸或亚油酸，通过氧化或酶解生产，其感觉阈值在果肉中最低，呈现出水果香和青草味；此外，辛醛、*D*-柠檬烯和癸醛都可呈现出柑橘类香气和甜香；叶醇可以提供青草香气；而香叶基丙酮和 *D*-杜松烯则赋予果肉水果香、木质香及花香。同时正己醇、月桂烯、圆柚酮、顺式-乙基肉桂酸酯、乙醛、脱氢紫罗烯、邻伞花烃、庚醇和 β -石竹烯在果肉中 ROAV 值介于 0.10~1.00 之间，对柚子果肉的香气具有修饰作用。这些化合物大多数为烯类和醇类化合物，在水果中可经由碳水化合物代谢、脂肪酸氧化及氨基酸代谢途径生成^[30]，主要呈现柑橘香、甜香和花香。

2.3 沙田柚果皮与果肉挥发性成分差异分析

将沙田柚果皮和果肉的挥发性风味成分种类含量及差异绘制成柱状图和比例弦图, 其结果如图 3 及图 4 所示。烯类挥发性成分中果皮拥有 68.09%, 特有成分 38 种, 果肉拥有 18.16%, 特有成分 1 种, 两者共有成分 19 种; 醛类挥发性成分中果皮拥有 0.41%, 特有成分 2 种, 果肉拥有 4.62%, 特有成分 2 种, 两者共有成分 2 种; 酯类挥发性成分中果皮拥有 8.85%, 特有成分 16 种, 果肉拥有 2.07%, 特有成分 4 种, 两者共有成分 2 种; 酮类挥发性成分中果皮拥有 1.92%, 特有成分 0 种, 果肉拥有 1.85%, 特有成分 3 种, 两者共有成分 1 种; 酸类挥发性成分中果皮拥有 0%, 特有成分 0 种, 果肉拥有 0.18%, 特有成分 1 种, 两者共有成分 0 种; 醇类挥发性成分中果皮拥有 3.74%, 特有成分 11 种, 果肉拥有 9.10%, 特有成分 8 种, 两者共有成分 2 种; 其他类挥发性成分中果皮拥有 0.73%, 特有 7 种, 果肉拥有 5.51%, 特有成分 1 种, 两者共有成分 4 种, 其中 α -松油醇为果皮特有并对柚子果皮风味具有修饰作用, 与 Goh 等^[50]研究发现 α -松油醇和香茅醇分别是柚子果皮和果实独有的挥发性成分结果相匹配, 但未在果肉中检测出香茅醇成分。

表 1 ROAV值汇总表
Table 1 Summary of ROAV values

物质名称	阈值/(mg/L)	CAS 号	果皮含量/%	ROAV	果肉含量/%	ROAV	气味描述
D-柠檬烯	0.21	005989-27-5	16.61 ± 1.69	22.05	9.75 ± 1.82	4.01	甜柑桔
D-杜松烯	0.10	000483-76-1	6.47 ± 1.31	18.04	1.62 ± 0.19	1.40	百里香草本木本
月桂烯	0.02	000123-35-3	5.96 ± 1.69	100.00	0.12 ± 0.03	0.60	甜香、脂气味
脱氢紫罗烯	0.02	030364-38-6	0.10 ± 0.05	1.45	0.05 ± 0.02	0.22	甘草
β-石竹烯	0.16	000087-44-5	0.02 ± 0.01	0.03	0.28 ± 0.10	0.15	甜、木质、香料、丁香
巴伦西亚橘烯	10.50	004630-07-3	0.81 ± 0.36	0.02	1.64 ± 0.37	0.01	柑橘、木本
β-蒎烯	36.10	000127-91-3	12.83 ± 3.95	0.10	2.31 ± 0.49	0.01	木质、樟脑
蒎烯	0.03	007785-70-8	0.45 ± 0.11	3.80	0.00	0.00	芳香薄荷
左旋-α-蒎烯	0.12	007785-26-4	0.16 ± 0.05	0.36	0.00	0.00	新鲜松木
桉烯	0.15	003387-41-5	0.11 ± 0.03	0.20	0.00	0.00	木本、萜烯、柑橘、松木、香料
萜品烯	2.14	000099-85-4	0.32 ± 0.14	0.04	0.00	0.00	木质、柠檬、草本
叶醇	0.20	000928-96-1	0.01 ± 0.00	0.01	12.34 ± 0.85	5.32	青草香、蔬菜草本植物油性
正己醇	0.70	000111-27-3	0.16 ± 0.03	0.06	6.93 ± 1.31	0.85	甜的、温和的
庚醇	0.20	000111-70-6	0.00	0.00	0.40 ± 0.12	0.17	酒香
正戊醇	0.40	000071-41-0	0.00	0.00	0.12 ± 0.04	0.03	发酵味
芳樟醇	0.00	000078-70-6	1.02 ± 0.35	74.81	0.00	0.00	花香、木香、青香、果香
α-松油醇	0.30	000098-55-5	0.46 ± 0.10	0.43	0.00	0.00	丁香，柑橘，木本花
香叶醇	0.01	000106-24-1	1.10 ± 0.18	40.73	0.00	0.00	玫瑰
紫苏醇	7.00	000536-59-4	0.04 ± 0.01	0.00	0.00	0.00	草香、木香、花香
橙花醇	0.08	000106-25-2	0.45 ± 0.14	1.56	0.00	0.00	甜、天然橙花、柑橘、玉兰
橙花叔醇	10.00	007212-44-4	0.05 ± 0.01	0.00	0.00	0.00	玫瑰和苹果
顺式-乙基肉桂酸酯	0.00	004192-77-2	0.00	0.56	0.01 ± 0.00	0.52	花香、蜂蜜、香醋
辛酸甲酯	0.50	000111-11-5	0.47 ± 0.12	0.26	0.00	0.00	水果香、甜橙香气，酒香、药草香
丁酸辛酯	1.20	000110-39-4	1.40 ± 0.38	0.33	0.00	0.00	果香、青香、蜡香、奶油香
乙酸香叶酯	0.10	000105-87-3	0.35 ± 0.09	0.96	0.00	0.00	玫瑰、熏衣草、甜香气
肉桂酸乙酯	0.02	000103-36-6	0.01 ± 0.01	0.14	0.00	0.00	水果香气
异丁酸香叶酯	0.45	002345-26-8	0.18 ± 0.04	0.11	0.00	0.00	果香、玫瑰花香、青香、粉香、柑橘香气，甜的杏仁
丁酸甲酯	0.06	000623-42-7	0.01 ± 0.00	0.06	0.00	0.00	蜜香、果香、甜香
乙酸己酯	0.04	000142-92-7	0.04 ± 0.01	0.28	0.00	0.00	青香、甜香、果香
己醛	0.00	000066-25-1	0.00	0.00	4.24 ± 0.60	100.00	脂肪气-青香草香
辛醛	0.00	000124-13-0	0.00	0.00	0.06 ± 0.02	9.62	甜橙、轻微油脂、蜂蜜样香气；味稍甜，似杏子
癸醛	0.01	000112-31-2	0.03 ± 0.01	1.56	0.18 ± 0.07	3.18	甜香、柑橘香、蜡香、花香
乙醛	0.02	000075-07-0	0.01 ± 0.00	0.18	0.12 ± 0.02	0.46	水果气味
柠檬醛	0.01	005392-40-5	0.33 ± 0.14	18.17	0.00	0.00	柠檬香
香叶基丙酮	0.01	003796-70-1	0.00	0.00	0.22 ± 0.08	1.90	新鲜的绿色果味，蜡状的玫瑰，木本、热带木兰
圆柚酮	1.00	004674-50-4	1.92 ± 0.40	0.54	1.11 ± 0.27	0.10	柑橘样果香
醋酸	6.40	000064-19-7	0.00	0.00	0.18 ± 0.04	0.00	强烈的，刺鼻的，醋状气味
吲哚	0.50	000120-72-9	0.05 ± 0.01	0.03	0.00	0.00	粪便臭味、花香
邻伞花炔	0.01	000527-84-4	0.06 ± 0.01	1.52	0.03 ± 0.01	0.21	柑橘香、柠檬香

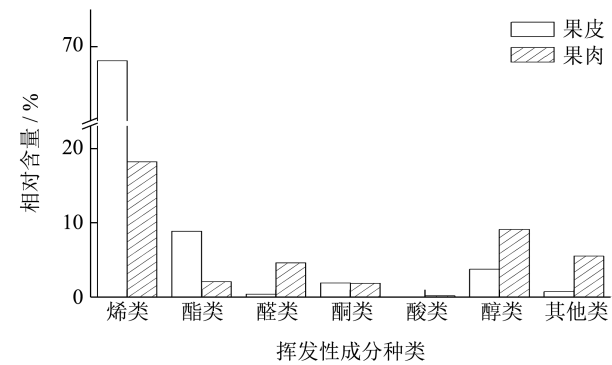


图 3 挥发性成分各种类物质相对含量

Fig.3 Relative contents of various volatile components

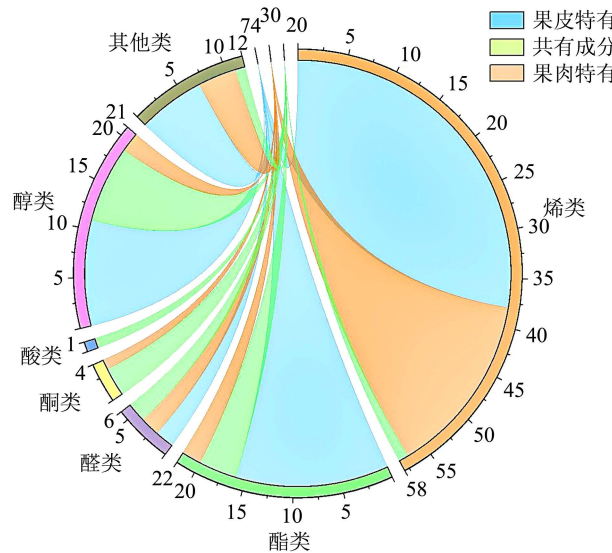


图 4 挥发性成分各种类物质数量

Fig.4 Quantity of various types of volatile components

结合各挥发性成分的 ROAV 值及其相对含量，同时根据其香型描述，将之归纳为果香、草药香、辛辣味、花香、木质香、清香、发酵味和甜香，绘制成雷达图，评估各挥发性成分种类的占比与其对香气强度的贡献。结果如图 5 所示，沙田柚果皮中挥发性成分相对含量最高的组分呈现果香（21.68%），其次为呈现药草香（13.60%）、辛辣味（12.55%）、花香（3.66%）的挥发性成分，呈现木质香（0.43%）、清香（0.05%）和甜香（0.03%）组分含量较少，未检测出发酵味组分。沙田柚果肉中挥发性成分相对含量最高的组分呈现清香（16.98%），其次为呈现果香（12.70%）、草药香（9.24%）、辛辣味（2.07%）的挥发性成分，呈现发酵味（0.31%）、花香（0.23%）和甜香（0.18 %）组分合理较少，未检测出木质香组分。因不同挥发性成分察觉阈值不同，导致其对香气强度贡献不同，

果皮中贡献度最高组分呈现辛辣味（119.52），其次为花香（119.19）、果香（43.54）、草药香（4.33）、甜香（1.56）、木质香（0.24）和清香（0.01），其中烯类物质贡献度最高、其次为醇类物质和醛类物质。果肉中贡献度最高组分呈现清香（105.49）、其次为果香（14.41）、甜香（3.18）、花香（2.42）、辛辣味（2.37）、草药（0.86）和发酵（0.03），其中醛类物质贡献度最高。

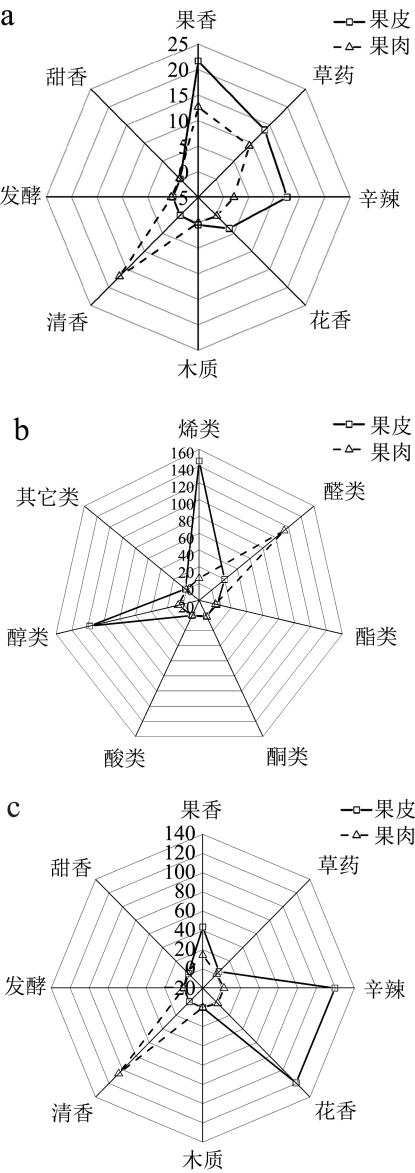


图 5 (a) 不同香型挥发性成分相对含量占比图;
(b) 不同种类挥发性成分 ROAV 占比图;
(c) 不同香型挥发性成分 ROAV 占比图

Fig.5 (a)Relative proportion of volatile components in different flavor types; (b) ROAV ratio of different volatile components; (c) ROAV ratio of volatile components of different flavor types

3 结论

本研究以挥发性成分为研究对象,对沙田柚果皮和果肉的风味进行评价。结果发现,共检测出124种挥发性成分,其中沙田柚果皮检测出104种挥发性成分,果肉检测出50种挥发性成分,共有物质有30种。其中D-柠檬烯、 β -蒎烯和D-杜松烯是果皮中含量最高的物质,与其他品种柚子果皮的挥发性成分相比,D-杜松烯成分、 β -蒎烯含量占比更大,而D-柠檬烯占比更小,使得岭南产地的沙田柚果皮气味更倾向于草本木质味而非浓郁的柑桔调性;D-柠檬烯、正己醇和己醛是梅州沙田柚果肉中含量最高的物质,其中所检测出的正己醇在其他产地或品种柚肉均未曾检测到,该成分可提供更多甜味,可能会使梅州沙田柚在甜味方面相较于其他柚子会更为丰富。此外,D-杜松烯对果皮风味强度贡献度为第三,该成分所呈现出的百里香、草本和木本气味可能会使得岭南产地沙田柚果皮风味草本及木本调性更加突出;同时芳樟醇和香叶醇对果皮风味影响较大,给予了岭南产地沙田柚果皮辛辣和玫瑰风味。果肉中醛类物质占比虽不多,仅为4.60%,但ROAV值达到113.26,其中己醛对果肉风味贡献远高于其他挥发性成分的总和,使岭南产地沙田柚的果肉清香感更加突出。

本研究通过对同一沙田柚果皮和果肉进行挥发性成分的检测,得出柚子不同组分所富含的挥发性成分,同时分析造成果皮和果肉香气差异的关键物质,为沙田柚的综合开发、柚子果渣的再利用及沙田柚香精的研制提供了参考。

参考文献

- [1] LIN B, WANG S, ZHOU A, et al. Ultrasound-assisted enzyme extraction and properties of *Shatian* pomelo peel polysaccharide [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023, 98: 106507.
- [2] 杨静娴,钟永辉,何娣,等.不同种植条件对沙田柚糖度品质的影响研究[J].农产品加工(下半月),2020,7:13-18.
- [3] CHEN H, XU L, TANG G, et al. Rapid detection of surface color of shatian pomelo using Vis-NIR spectrometry for the identification of maturity [J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(1): 192-201.
- [4] 卢琦,贾栩超,邓梅,等.不同干制方式对沙田柚果渣粉活性物质的影响[J].中国农业科学,2022,55(14):2825-2836.
- [5] 余江琼,姬盼盼,张磊.不同杀菌方式对柚皮桃胶营养鲜湿面保藏的影响[J].食品工业,2019,40(9):84-88.
- [6] SUN L C X J. Composite optimization and characterization of dietary fiber-based edible packaging film reinforced by nanocellulose from grapefruit peel pomace [J]. International Journal of Biological Macromolecules: Structure, Function and Interactions, 2023, 253(Pt.8): 127655.
- [7] ARORA S, KATARIA P, AHMAD W, et al. Microwave assisted green extraction of pectin from *Citrus maxima* albedo and flavedo, process optimization, characterisation and comparison with commercial pectin [J]. Food Analytical Methods, 2024, 17(1): 105-118.
- [8] 邓梅,张瑞芬,董丽红,等.沙田柚不同组织部位酚类物质组成及其抗氧化活性研究[J].食品安全质量检测学报,2021,12(15):6153-6159.
- [9] BUI V A, NGUYEN T H, PHAN H N, et al. Effects of varieties, pre-treatment and ultrasound assisted extraction on yields and characteristics of essential oils from young pomelo (*Citrus grandis* L.) peels [J]. IOP Conference Series. Earth and Environmental Science, 2024, 1340(1): 12032.
- [10] TAN P D, HUYNH X P, MAI H C, et al. Kinetic modeling of essential oil hydro-distillation from peels of pomelo (*Citrus grandis* L.) Fruit Grown in Southern Vietnam [J]. Journal-Article, 2021, 50(11): 3251-3261.
- [11] 李俭,钟八莲,姚锋先,等.顶空气相色谱-质谱法分析3种柚子果皮精油成分[J].食品研究与开发,2020,41(24):173-180.
- [12] DAO T P, CAM QUYEN N T, TRAN T H, et al. Optimization of operating conditions of essential oil extraction of vietnamese pomelo (*Citrus grandis* L.) peels by hydrodistillation process [J]. Asian Journal of Chemistry, 2019, 32(2): 237-243.
- [13] TUAN N T, LE NGOC DANG, HUONG B T C, et al. One step extraction of essential oils and pectin from pomelo (*Citrus grandis*) peels [J]. Chemical Engineering and Processing, 2019, 142: 107550.
- [14] 郭畅,傅曼琴,徐玉娟,等.沙田柚皮精油分子蒸馏分离及成分分析[J].现代食品科技,2018,34(6):260-266.
- [15] 贾雷.桉柑精油及其抑菌组分对柑橘采后青、绿霉菌的作用[D].湘潭:湘潭大学,2013.
- [16] 邓伟辉.柚皮精油的提取及生物活性研究[D].赣州:赣南师范大学,2020.
- [17] 靖丽.柑橘精油的代谢图谱及其主要成分d-柠檬烯对糖脂代谢紊乱的防治作用研究[D].重庆:西南大学,2014.
- [18] JAHANAFROOZ Z M H M M. Anti-breast cancer activity of the essential oil from grapefruit mint (*Mentha suaveolens*×*piperita*) [J]. Fitoterapia, 2024, 174: 105875.
- [19] LIAO N C X T M. Grapefruit essential oil combined with UV-C treatment: A technology to improve the microbial safety of fresh produce [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2024, 93: 103639.
- [20] DUBEY P S R S. Chemical profile, antifungal, antiaflatogenic and antioxidant activity of *Citrus maxima* burm. and *Citrus sinensis* (L) [J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(6):

- 1734-1740.
- [21] HIEN T T, TUU T T, MINH L T N, et al. Application of *Citrus maxima* Burm. essential oil in shower gel products [J]. Asian Journal of Chemistry: An International Quarterly Research Journal of Chemistry, 2023, 35(10):2423-2429.
- [22] 邓桂兰,魏强华,刘冬梅.柚子皮的综合利用研究[J].食品工业,2013,34(9):180-184.
- [23] 吴思雨,谢萱,刘雨雯,等.基于电子鼻、HS-SPME-GC-MS和HS-GC-IMS评价不同制油工艺对大豆油品质及风味的影响[J].食品科学,2024,45(4):183-196.
- [24] ZOU P, WANG L, YANG Z, et al. Rapid and simultaneous determination of ten off-flavor compounds in water by headspace solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Central South University, 2016, 23(1): 59-67.
- [25] BONOMETTI E, GIORDANA A, OPERTI L, et al. Characterization of unifloral Italian (Piedmont region) honeys by headspace solid phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. JSFA Reports, 2022, 2(7): 341-350.
- [26] EL SHAMY S, FARAG M A. Volatiles profiling in heated cheese as analyzed using headspace solid - phase microextraction coupled to gas chromatography coupled to mass spectrometry [J]. Efood, 2022, 3(1-2): e2.
- [27] WENLAI F, YAN X. Characteristic aroma compounds of chinese dry rice wine by gas chromatography-olfactometry and gas chro [J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2010, 240(16): 277-301.
- [28] 李丽,蒋景龙,胡佳乐,等.不同品种柑橘果皮精油关键香气物质筛选[J].食品工业科技,2023,44(24):259-269.
- [29] 曾鸣,曾辉,吴明辉,等.甜橙果肉粉对橙油风味物质的吸附性能研究[J].食品工业科技,2022,43(1):32-38.
- [30] 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,2008,7:370-374.
- [31] 吕汉清,况伟,安逸民,等.基于气相色谱-离子迁移谱法构建不同产地沙田柚挥发性物质指纹图谱[J].食品安全质量检测学报,2022,13(21):6836-6843.
- [32] 文婷,靳三鹏,刘德春,等.套袋对金沙柚果皮油胞发育及挥发性成分的影响[J].浙江农业学报,2024,36(7):1548-1557.
- [33] 李脉,杨继国,宁正祥,等.亚临界流体提取梅州金柚柚皮精油的研究[J].现代食品科技,2013,29(5):1068-1071.
- [34] TRAN T H, DAO T P, LE X T, et al. Volatile compounds of grapefruit (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) peel essential oil by cold pressing and hydrodistillation methods [J]. IOP Conference Series. Earth and Environmental Science, 2023, 1241(1): 12070.
- [35] 殷佳佳.沙田柚蜜香味预测及随时间变化关系研究[D].南宁:南宁师范大学,2023.
- [36] 张耀海,张念,龚蕾,等.不同成熟阶段五种柚果实的主要理化品质和挥发性成分变化规律[J].食品与发酵工业,2024,50(20):136-144.
- [37] 区燕丽,殷佳佳,胡曦丹,等.不同产区沙田柚化学成分及果实品质比较[J].食品研究与开发,2024,45(14):87-92.
- [38] CHEN J, LUO W, CHENG L, et al. Influence of cultivar and turbidity on physicochemical properties, functional characteristics and volatile flavor substances of pomelo juices [J]. Foods, 2023, 12(5): 1028.
- [39] SIEGMUND B. Biogenesis of Aroma Compounds: Flavour Formation in Fruits and Vegetables-Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages-7 [M]. Flavour Development Analysis & Perception in Food & Beverages, 2014: 409-417.
- [40] 严学芬,许应芬,李海燕,等.基于顶空固相微萃取法-气相色谱-质谱法和相对气味活度值分析13种凤凰单丛茶香气成分[J].食品安全质量检测学报,2022,13(17):5459-5467.
- [41] 梁子钧,俞滢,张磊,等.基于HS-SPME-GC-MS分析茶树新品系‘白云0492’白茶香气特征成分[J].食品科学,2023,44(22):313-321.
- [42] 范海默特里奥.化合物香味阈值汇编 原书第2版[M].北京:科学出版社,2015.
- [43] 周琦,谈安群,欧阳祝,等.橙汁与宽皮橘汁关键香气的比较及其在各自主体风味呈现中的作用[J].食品与发酵工业,2021,47(21):259-267.
- [44] 成传香,王鹏旭,贾蒙,等.基于GC-MS结合多元统计方法分析不同种类柑橘汁中香气物质[J].食品与发酵工业,2019,45(21):236-243.
- [45] PRIYANKA C, K J G, S P B. Headspace and solid-phase microextraction methods for the identification of volatile flavor compounds in citrus fruits. In American Chem [J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2014, 1185: 243-256.
- [46] MACLEOD JR W D, BUIGUES N M. Sesquiterpenes. I. nootkatone, a new grapefruit flavor constituent [J]. Journal of Food Science, 1964, 29(5): 565-568.
- [47] OHOLFF E D P E. 1-p-Menthene-8-thiol): A powerful flavor impact constituent [J]. Helvetica Chimica Acta, 1982, 6(65): 1785-1794.
- [48] FAN R, Q' D, MAO G, et al. Combined analysis of GC-MS, RNA-seq and ATAC-seq elucidates the essential oils variation and terpenes biosynthesis in *Citrus grandis* ‘Tomentosa’ [J]. Industrial Crops & Products, 2024, 209: 117996.
- [49] 殷佳佳.沙田柚蜜香味预测及随时间变化关系研究[D].南宁:南宁师范大学,2023.
- [50] GOH R M V, LAU H, LIU S Q, et al. Comparative analysis of pomelo volatiles using headspace-solid phase microextraction and solvent assisted flavour evaporation [J]. LWT-food Science and Technology Arrow_drop_down, 2019, 99: 328-345.