

柠檬果皮香气成分的GC-MS分析

何朝飞^{1,2}, 冉 玥^{1,2}, 曾林芳^{1,2}, 张雪莲^{1,2}, 张耀海¹, 王成秋¹, 焦必宁^{1,2,*}

(1.农业部柑桔产品质量安全风险评估实验室(重庆), 西南大学柑桔研究所, 重庆 400712;

2.西南大学食品科学学院, 重庆 400715)

摘 要: 为研究柠檬果皮的香气特征和加强柠檬感官品质的调控, 以同一生长环境的3个不同柠檬品种(粗柠檬、尤力克柠檬和北京柠檬)的果皮为研究对象, 采用顶空固相微萃取技术联合运用气质联用技术进行果皮香气成分的分析测定, 以内标法进行定量。分别检出尤力克柠檬、北京柠檬和粗柠檬各有67、65种和65种香气组分, 主要有烯烃类、醇类、醛类、酯类和酮类物质。结果表明: 柠檬感官品质的差异除了受环境的影响外, 基因型的不同也起到决定性作用; 尤力克柠檬比北京柠檬和粗柠檬具有更高的感官品质。

关键词: 柠檬; 香气成分; 顶空固相微萃取; 气质联用

Analysis of Aroma Components from Peels of Different Lemon Varieties by GC-MS

HE Chao-fei^{1,2}, RAN Yue^{1,2}, ZENG Lin-fang^{1,2}, ZHANG Xue-lian^{1,2}, ZHANG Yao-hai¹, WANG Cheng-qiu¹, JIAO Bi-ning^{1,2,*}

(1. Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Citrus Products (Chongqing), Ministry of Agriculture,

Citrus Research Institute, Southwest University, Chongqing 400712, China;

2. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The aroma components from lemon peels of different varieties such as rough lemon, eureka lemon and meyer lemon grown in same condition were detected and analyzed by solid phase micro-extraction (SPME) coupled with GC-MS. Semi-quantitative evaluation of aroma components were carried out by comparing peak area of each compound and its internal standard. The results showed that 67, 65 and 65 flavor compounds were identified in the peels of eureka lemon, meyer lemon and rough lemon, respectively. Volatile compounds mainly included sesquiterpene hydrocarbons, alcohols, aldehydes, esters and ketones. The difference of aroma compounds in lemon was determined by genotype. Therefore, eureka lemon has higher sensory quality than meyer lemon and rough lemon.

Key words: lemon; aroma components; HS-SPME; GC-MS

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)06-0175-05

柠檬(*Citrus limon*)为芸香科常绿小乔木, 适宜于在温暖夏凉、气温温和的地区生长, 因其风味独特, 富含柠檬酸, 被誉为“柠檬酸仓库”, 具有防止和消除皮肤色素沉着等作用, 随着人们生活水平的日益提高, 柠檬的需求量越来越大^[1]。不同柠檬品种对地理生态环境的要求也不尽一致。本实验分析了3个柠檬品种: 粗柠檬(rough lemon)、尤力克柠檬(Eureka lemon)和北京柠檬(Meyer lemon)。粗柠檬原产印度, 含有橘类血缘, 是一个为天然柠檬杂种; 尤力克柠檬原产美国, 目前是世界上栽培面积最广的柠檬品种, 我国四川安岳栽培的多为此类; 北京柠檬又名香柠檬, 原产地为中国南方, 为柠檬与橘类的天然杂种^[2]。

香气是评价柠檬感官品质的重要指标^[3]。柠檬果皮中含有丰富的香精油, 是柠檬香气的主要来源, 因此研究不同品种柠檬果皮中的香气组分, 对于柠檬感官品质的评价和进一步开发柠檬天然产品具有重要作用。目前关于柠檬香气研究的报道较多, 主要集中于柠檬商品精油的研究^[4-5], 对不同柠檬品种果实的香气成分研究较少^[6], 如Lota等^[7]分析了9种柠檬果皮精油的香气成分, 主成分分析表明, 所测定的9个样品可分为3个类型: 柠檬烯型、柠檬烯/ β -蒎烯/ γ -松油烯型和柠檬烯/乙酸芳樟酯/芳樟醇型。目前, 固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)与气相色谱-质谱(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)联用技术已经很成熟, 并在水果香

收稿日期: 2012-01-09

基金项目: 国家现代农业(柑橘)产业技术体系建设专项(CARS-27); 农业部“948”计划项目(2012-Z13)

作者简介: 何朝飞(1987—), 男, 硕士研究生, 研究方向为现代食品加工理论与技术。E-mail: h621712@tom.com

*通信作者: 焦必宁(1964—), 男, 研究员, 本科, 研究方向为果蔬贮藏加工技术与质量安全。E-mail: bljiao@tom.com

气的分析上得到了成功应用^[8-10], 如Allegrone等^[6]用HS-SPME-GC-MS联用技术分析了4种柠檬汁中有35种挥发性成分, 并配以硫醚化学发光分析检测器分析了柠檬汁中的微量的二甲基硫醚成分。

本研究采用顶空固相微萃取提取, 结合气相色谱-质谱联用技术分析和比较了粗柠檬、尤力克柠檬和北京柠檬3个柠檬品种果皮中的香气成分及其差异。可为柠檬品质改良、种植推广和加工利用提供基础数据, 也为加强控制和有效评估果品的品质提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

柠檬样品均采自中国农业科学院柑橘研究所国家果树种质重庆柑橘圃, 具有相同的生长环境(东经106°18′、106°56′、北纬29°39′、10°3′); C₅~C₂₀正构烷烃(标品)、环己酮(分析纯) 德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司。

1.2 仪器与设备

7890A/5975C气相色谱-单四极杆质谱仪、DB-5MS石英毛细管柱(30m×0.25mm, 0.25μm) 美国Agilent公司; Combi PAL 气相色谱多功能自动进样器 瑞士CTC公司; 二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲硅氧烷萃取头(DVB/CAR/PDMS 50/30μm) 美国Supelco公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

每个品种从3棵树上随机采6份样, 每份采样量不少于3kg。采后处理: 将刚采摘的新鲜柠檬洗净, 四分法切开果实, 分离果肉得到果皮, 研碎静置2h, 准确称取3.00g果皮, 置20mL螺口样品瓶中, 再加入3.00g NaCl和3.00mL去离子水, 准确移入2μL环己酮(99.5%)作为内标物^[11], 用聚四氟乙烯隔垫密封瓶盖旋紧备用, 每份样品各3个平行, 上机检测。

1.3.2 仪器分析

顶空固相微萃取条件: 40℃平衡15min; 顶空吸附40min; 解吸5min。

色谱条件: 色谱柱为DB-5MS 石英毛细管柱(30m×0.25mm, 0.25μm); 程序升温, 35℃保持5min, 以3℃/min升至180℃保持2min, 再以5℃/min升至240℃, 保持2min; 进样口温度250℃, 不分流进样; 载气为氦气, 1mL/min。

质谱条件: 离子化方式离子电离(electron ionization, EI), 电子能量70eV; 传输线温度280℃; 离子源温度230℃; 四极杆温度150℃; 质量扫描范围 m/z 35~400。

1.3.3 定性和定量分析

在与以上相同的程序升温条件下, 用C₅~C₂₀正构烷烃作为标准, 以其保留时间的不同计算样品中检测的化合物的保留指数(retention index, RI)^[12], 检索图谱库(NIST 2008和Flavour 2.0)结果, 同时结合相关文献^[6,13-15]共同定性, 确定出相应的香气物质种类。

采用各成分峰面积与内标物峰面积对比进行半定量分析, 计算公式为: 香气成分含量/(μg/g)=各成分峰面积×内标物质量/(内标物峰面积×样品质量)。

2 结果与分析

2.1 香气成分及半定量结果

应用HS-SPME-GC-MS联用技术分别对粗柠檬、尤力克柠檬和北京柠檬的果皮的香气成分进行了分析, 3种柠檬果皮香气成分的总离子图见图1。通过图谱库检索与RI值, 结合相关文献, 得出香气成分及其定量值(表1)。根据各种化合物的官能团的不同进行分类, 并计算出相对含量(表2)。

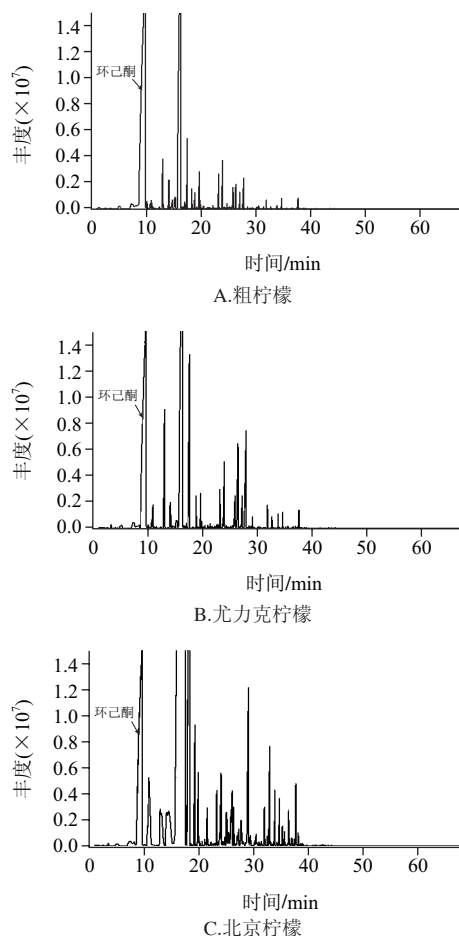


图1 粗柠檬、尤力克柠檬和北京柠檬果皮的香气成分总离子图

Fig.1 Total ion chromatogram of aroma components from peels of three lemon varieties

表1 3种柠檬果皮的香气成分的半定量结果
Table 1 Semi-quantitative analysis of aroma components in peels of three lemon varieties

序号	保留指数(RI)	成分名称	粗柠檬		尤力克柠檬		北京柠檬	
			含量/(μg/g)	相似度	含量/(μg/g)	相似度	含量/(μg/g)	相似度
1	733	己醛hexenal	4.036	96	4.713	94	4.041	96
2	804	反式-2-己烯醛trans-2-hexenal	6.816	91	10.27	98	8.873	96
3	826	顺式-3-己烯醇cis-3-hexenol	0.51	94	0.704	93	1.788	94
4	857	庚醛heptanal	ND	—	0.073	78	0.044	83
5	863	2,4-己二烯醛2,4-hexadienal	1.454	94	0.644	91	0.705	93
6	876	α -水芹烯 α -phellandrene	1.561	91	2.945	91	4.305	91
7	881	α -蒎烯 α -pinene	2.86	96	11.111	96	81.657	96
8	896	蒎烯camphene	0.095	90	0.9	97	0.421	95
9	912	4-己烯-1-醇4-hexen-1-ol	0.656	81	0.593	82	0.788	80
10	922	桉烯sabinene	21.62	95	ND	—	ND	—
11	923	β -蒎烯 β -pinene	ND	—	86.069	96	91.229	96
12	927	庚醇heptyl alcohol	0.241	90	0.091	72	ND	—
13	947	月桂烯myrcene	14.755	96	19.122	96	141.914	96
14	953	1-蒎烯1-thujene	ND	—	1.152	85	ND	—
15	957	辛醛octanal	3.05	91	0.153	90	ND	—
16	966	α -松油烯 α -terpinene	9.834	98	9.74	98	ND	—
17	986	柠檬烯limonene	452.499	97	629.782	97	2331.687	97
18	991	顺式-罗勒烯cis-ocimene	0.308	91	0.516	96	1.474	97
19	1004	δ -3-萜烯 δ -3-carene	1.575	90	1.848	90	8.507	94
20	1014	γ -松油烯 γ -terpinene	20.105	94	111.916	94	490.091	94
21	1021	3-异丙基-5-甲基-1-环己烯3-(1-methylethyl)-5-methyl-1-cyclohexene	0.045	80	0.013	87	0.093	90
22	1024	甲酸辛酯formic acid, octyl ester	5.444	90	0.285	87	ND	—
23	1037	异松油烯terpinolene	3.942	97	9.564	98	5.974	95
24	1040	反式-4-癸烯trans-4-decene	0.137	94	0.103	94	0.066	95
25	1042	5-甲基-1-癸烯5-methyl-1-decene	0.242	86	0.24	85	ND	—
26	1045	香芹酚carvacrol	0.152	83	ND	—	0.203	94
27	1052	芳樟醇linalool	11.798	94	12.491	97	45.755	97
28	1055	壬醛nonanal	2.002	80	1.811	87	1.762	91
29	1057	邻异丙基甲苯1-methyl-2-(1-methylethyl)-benzene	0.103	82	0.357	87	1.193	87
30	1078	异萜品油烯isoterpinolene	0.117	87	ND	—	1.653	86
31	1086	exo-异茨酮exo-isocamphanone	ND	—	1.646	82	11.758	87
32	1088	水合樟烯camphenehydrate	0.291	86	0.374	80	1.589	85
33	1100	香茅醛citronellal	0.776	97	0.605	90	0.807	96
34	1107	异龙脑isoborneol	0.041	79	0.967	94	0.386	94
35	1111	反式-对-2,8-孟二烯-1-醇trans-p-mentha-2,8-dienol	0.328	77	1.406	81	ND	—
36	1120	4-松油醇4-carvomenthenol	10.4	98	14.305	98	25.601	98
37	1127	对甲基苯乙酮4'-methylacetophenone	ND	—	ND	—	0.961	97
38	1130	(S)-顺式-马鞭草烯醇(S)-cis-verbenol	0.117	79	1.057	82	ND	—
39	1136	α -松油醇 α -terpineol	17.375	91	35.391	91	52.374	91
40	1140	萜品醇terpinol	ND	—	0.155	78	0.262	81
41	1144	异松香芹醇isopinocarveol	0.337	84	ND	—	1.058	79
42	1151	癸醛decanal	1.358	91	0.372	75	2.708	87
43	1160	顺式-香芹醇cis-carveol	ND	—	0.534	83	ND	—
44	1174	橙花醇nerol	4.409	94	16.885	94	4.538	87
45	1176	香茅醇citronellol	2.576	95	0.078	95	3.997	96
46	1185	橙花醛neral	6.854	95	56.361	93	18.781	90
47	1193	d-薄荷酮d-piperitone	0.055	97	0.178	96	0.042	93
48	1201	香叶醇geraniol	4.423	97	16.697	97	15.197	97

续表1

序号	保留指数(RI)	成分名称	粗柠檬		尤力克柠檬		北京柠檬	
			含量/(μg/g)	相似度	含量/(μg/g)	相似度	含量/(μg/g)	相似度
49	1215	香叶醛geranial	13.081	97	83.932	97	29.684	97
50	1220	异薄荷烯酮isopiperitenone	ND	—	ND	—	2.288	94
51	1237	麝香草酚thymol	ND	—	0.889	92	150.229	95
52	1241	反式-薄荷烯醇trans-shisool	0.128	79	ND	—	0.33	82
53	1245	薄荷酮氧化物piperitone oxide	0.128	82	3.451	77	1.296	80
54	1249	十一醛undecanal	0.231	91	0.212	91	0.444	91
55	1272	甘香烯elixene	0.684	87	0.257	93	ND	—
56	1293	乙酸香茅酯citronellyl acetate	0.448	91	0.129	85	1.359	86
57	1303	乙酸橙花酯neryl acetate	2.178	80	7.236	96	13.626	97
58	1307	丁酸丁酯butyl butyrate	0.054	88	ND	—	1.595	92
59	1322	乙酸香叶酯geranyl acetate	0.453	92	3.295	94	2.044	91
60	1326	β -榄香烯 β -elemene	0.114	91	ND	—	44.656	98
61	1338	十二醛dodecanal	0.069	83	ND	—	0.985	88
62	1348	β -石竹烯 β -caryophyllene	0.819	99	4.507	99	21.477	99
63	1354	红花醛safranal	0.085	78	0.254	83	1.13	82
64	1367	α -柏木烯 α -funebrene	2.421	85	5.106	85	20.175	84
65	1381	α -石竹烯 α -caryophyllene	ND	—	0.341	98	7.214	98
66	1389	(-)-异丁香烯(-)-isocaryophyllene	0.189	85	0.705	82	5.405	87
67	1407	丙酸橙花酯neryl propionate	0.187	86	0.278	80	12.762	88
68	1412	β -金合欢烯 β -farnesene	0.172	97	0.442	96	2.857	91
69	1419	巴伦西亚烯valencene	0.002	90	0.008	98	4.431	90
70	1422	γ -绿叶烯 γ -patchoulene	0.085	83	0.551	84	ND	—
71	1433	β -雪松烯 β -himachalene	0.288	87	0.532	85	2.691	95
72	1439	β -红没药烯 β -bisabolene	2.862	94	5.641	97	26.212	98
73	1445	香橙烯aromadendrene	ND	—	0.187	80	0.07	84
74	1450	α -依兰油烯 α -muurolene	0.056	80	0.183	83	4.541	98
75	1459	α -绿叶烯 α -patchoulene	ND	—	0.002	80	0.407	80
76	1470	γ -红没药烯 γ -bisabolene	0.103	94	0.194	96	0.694	96
77	1605	红没药醇bisabolol	0.073	93	0.175	95	0.204	95

注：ND. 未检出。

表2 3种柠檬果皮各类香气的含量和相对含量
Fig.2 Relative contents of aroma components in peels of three lemon varieties

类别	粗柠檬		尤力克柠檬		北京柠檬	
	含量/(μg/g)	相对含量/%	含量/(μg/g)	相对含量/%	含量/(μg/g)	相对含量/%
萜烯	537.49	83.96	903.677	76.45	3299.901	88.64
醛类	39.812	6.22	159.400	13.49	69.964	1.88
醇类	53.409	8.34	100.840	8.53	152.016	4.09
酯类	8.764	1.37	11.223	0.95	31.386	0.84
酮类	0.183	0.03	5.275	0.45	16.345	0.44
其他	0.546	0.09	1.62	0.14	153.214	4.12
合计	640.204	100	1183.261	100	3722.826	100

2.2 主要香气成分分析

结果表明,在3种柠檬果皮中共检出77种香气成分,其中48种共有成分,29种非共有成分,并且各有1~2种独有成分,其含量较低。北京柠檬果皮的香气成分含量最多,相对含量3722.83μg/g,其次是尤力克柠檬(1182.04μg/g)和粗柠檬(640.20μg/g),检出主要香气成分

是萜烯,醛类、酯类、醇类和酚类等多种含氧化合物。萜烯化合物是柑橘类水果主要的香气成分,北京柠檬和粗柠檬果皮的单萜烯物质含量高于尤力

克柠檬果皮。3个品种柠檬果皮中的单萜烯烃占香气含量的76%~89%，主要有柠檬烯(limonene)、 β -蒎烯(β -pinene)、月桂烯(myrcene)、 γ -松油烯(γ -terpinene)和异松油烯(terpinolene)等。其中柠檬烯(limonene)在所有成分中含量最高，占53.3%~70.7%，其次是 γ -松油烯(3.1%~13.2%)， β -蒎烯(2.4%~7.3%)和月桂烯(1.6%~3.8%)等^[16]。其中在粗柠檬果皮中未检出 β -蒎烯，但检出可以作为特殊香料产品来源的桉烯(sabinene)，且含量较高，达到21.62 $\mu\text{g/g}$ ，约占3.4%。倍半萜烯化合物也是重要的香气成分，共检出15种，含量不多。检出倍半萜烯含量最多的是北京柠檬，共有140.83 $\mu\text{g/g}$ ，其中的 β -榄香烯(β -elemene)有44.66 $\mu\text{g/g}$ ，含量最高，但在尤力克柠檬果皮中未检出，这与Lota等^[7]的检出结果一致。其他含量较多的倍半萜烯还有： β -红没药烯(β -bisabolene)、 α -柏木萜烯(α -funebrene)和 β -石竹烯(β -caryophyllene)等。北京柠檬所含烯类物质最多，分别是尤力克柠檬和粗柠檬的3.7倍和6.1倍；粗柠檬中含有较高含量的桉烯是其一大特点；相比较，尤力克柠檬的烯类物质含量较均衡适中。

含氧类化合物主要有醛类、醇类、酯类和酮类。醛类物质是柠檬风味的主要形成物质，总醛的含量决定柠檬香气的质量。本实验检出13种主要醛类物质，包括己醛(hexenal)、反式-2-己烯醛(*trans*-2-hexenal)、癸醛(decanal)、橙花醛(neral)和香叶醛(geranial)等。尤力克柠檬果皮中的醛类相对含量较大，占到香气总量的13.5%，其次是粗柠檬(6.2%)，而北京柠檬果皮中只有1.9%。柠檬醛是柠檬中最重要的醛，橙花醛和香叶醛(柠檬醛的两种同分异构体)的相互作用几乎定格了柠檬的香气^[17]；柠檬醛也是3种柠檬果皮中含量最高的醛类物质，含量最多的是尤力克柠檬，其次是北京柠檬，粗柠檬最少。由此可见，尤力克柠檬比北京柠檬和粗柠檬的风味品质更高。己醛、辛醛和癸醛是柑橘中重要的脂肪醛类香气，也是鉴定皮油的标准之一，本实验在粗柠檬中未检出庚醛，北京柠檬果皮中未检出辛醛，尤力克柠檬中未检出十二醛，均检出癸醛，与Lota等^[7]未检出己醛、庚醛和十二醛等，少量辛醛，结果存在较大差异，可能是由于柠檬的生长条件不同或检测方法不同。总的来说，尤力克柠檬果皮所含醛类香气成分更加丰富，粗柠檬和北京柠檬果皮较少，但各有特点，体现了它们的种质来源不同。

醇类物是柑橘中水果香气的重要成分，其形成多与果实中的酯酶有关，并在其他香气成分合成时起着溶剂或载体的作用^[13]。在这3品种柠檬中共检出18种，北京柠檬含量最高，为152.02 $\mu\text{g/g}$ ，尤力克柠檬含有100.84 $\mu\text{g/g}$ ，而粗柠檬只有53.41 $\mu\text{g/g}$ 。相对含量较多的 α -松油醇(α -terpineol)，是柠檬烯的降解产物，含量高于 2×10^{-6} 将有腐败味产生^[18-19]。芳樟醇(linalool)、4-松油醇(4-carvomenthenol)、橙花醇(nerol)和香叶醇(geraniol)等

也是重要的香气成分，均有检出。总醇量是北京柠檬最大，但尤力克柠檬和粗柠檬中醇类物质在各自香气体系中所占比例是其2倍，使得醇类对尤力克柠檬和粗柠檬香气的贡献更大，果香味更浓。

酯类对柑橘样风味贡献大，在一定程度上能反应出香气品质高低。粗柠檬果皮的酯类含量低于另外两种，较少的总酯量也反应出粗柠檬香气品质较低；乙酸橙花酯(neryl acetate)和乙酸香叶酯(geranyl acetate)含量较多，与 β -蒎烯或月桂烯的相对含量呈正比关系，对柠檬的果香和玫瑰香味贡献较大。酮类和其他类香气成分在这3种柠檬果皮中种类和含量都不多，北京柠檬中含量达150.23 $\mu\text{g/g}$ 的麝香草酚(thymol)，粗柠檬中未检出，与文献报道一致^[5]，而在尤力克柠檬中检出微量，这是北京柠檬与尤力克柠檬和粗柠檬最明显的成分区别。

检测出的香气成分中，3品种柠檬果皮不尽相同，有共同含有构成的柠檬典型香味的成分48种，也有一小部分独有或缺少的物质。报道指出^[15,20]，柠檬烯、 β -蒎烯、月桂烯、异松油烯和辛醛是柑橘类的主要特征香气，本实验在粗柠檬果皮中未检出 β -蒎烯，而检出桉烯，粗柠檬在生产上一般用作砧木；在北京柠檬果皮中未检出辛醛。实验中的3种柠檬香气成分存在差异，而香气对柠檬的感官品质起着重要作用^[21]，说明不同品种的柠檬的感官品质有着一定差异；同时，其香气差异除受生长环境的影响(本实验已排除)较大外，最重要是由各品种基因型不同来决定^[6-7]。柠檬香气品质的差异受香气的种类和含量、某种成分的香气阈值以及各种香气成分之间的相互作用的影响^[6]，因此可以作为评价柠檬感官品质和区分柠檬品种的一种判定依据。

3种柠檬中，尤力克柠檬果皮的醇类、醛类和酯类物质丰富，倍半萜烯和酮类物质含量不多，特别是有较高含量的柠檬醛；北京柠檬果皮有丰富的烯烃化合物和较多的酮类物质，而对香气贡献的更大的含氧类化合物^[17]相对较少，仅6.8%，对柠檬整体香气的贡献值变小，香气品质不高；粗柠檬果皮的香气质量较差，主要体现在香气含量很低，含氧化合物含量只有尤力克柠檬和北京柠檬的2/5左右。所以，尤力克柠檬比北京柠檬和粗柠檬具有更高的感官品质，北京柠檬比粗柠檬的感官品质高。

3 结 论

本研究以同一生长环境下的3个不同柠檬品种(粗柠檬、尤力克柠檬和北京柠檬)的果皮为研究对象，采用顶空固相微萃取前处理方法，结合气相色谱-质谱联用技术分析香气成分，条件温和，无需有机溶剂，方法简便有效。3个柠檬品种，均检出多种香气成分，主要有烯烃类、醇类、醛类、酯类和酮类物质；分析比较各柠檬品种

的香气成分,发现品种间柠檬品质具有一定的差异,说明基因型的不同起到决定性作用。

参考文献:

- [1] 彭长江. 我国柠檬产业现状[J]. 柑桔与亚热带果树信息, 2005, 21(6): 4-6.
- [2] 周开隆, 叶荫民. 中国果树志: 柑橘卷[M]. 北京: 中国林业出版社, 2010: 190-212.
- [3] ROUSEFF R L, PEREZ-CACHO P R, JABALPURWALA F. Historical review of citrus flavor research during the past 100 years[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(18): 8115-8124.
- [4] DUGO P, RAGONESE C, RUSSO M, et al. Sicilian lemon oil: composition of volatile and oxygen heterocyclic fractions and enantiomeric distribution of volatile components[J]. Journal of Separation Science, 2010, 33(21): 3374-3385.
- [5] LAWRENCE B M. Progress in essential oils, lemon oil[J]. Perfumer Flavoris, 1996, 21(1/2): 41-45.
- [6] ALLEGRONE G, BELLIARDO F, CABELLA P. Comparison of volatile concentrations in hand-squeezed juices of four different lemon varieties[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(5): 1844-1848.
- [7] LOTA M L, de ROCCA SERRA D, TOMI F, et al. Volatile components of peel and leaf oils of lemon and lime species[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(4): 796-805.
- [8] STASHENKO E E, MARTÍNEZ J R. Sampling volatile compounds from natural products with headspace/solid-phase micro-extraction[J]. Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 2007, 70(2): 235-242.
- [9] DÍAZ-MAROTO M C, GUCHU E, CASTRO-VÁZQUEZ L, et al. Aroma-active compounds of American, French, Hungarian and Russian oak woods, studied by GC-MS and GC-O[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2008, 23(2): 93-98.
- [10] GONZÁLEZ-MAS M C, RAMBLA J L, ALAMAR M C, et al. Comparative analysis of the volatile fraction of fruit juice from different *Citrus* species[J]. PLoS One, 2011, 6(7): 1-11.
- [11] HÖGNADÓTTIR A, ROUSEFF R L. Identification of aroma active compounds in orange essence oil using gas chromatography-olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 998(1/2): 201-211.
- [12] 周海燕. 柑橘果汁特征香气组成及其在贮藏中的变化[D]. 武汉: 华中农业大学, 2006.
- [13] REGA B, FOURNIER N, GUICHARD E. Solid phase microextraction (SPME) of orange juice flavor: odor representativeness by direct gas chromatography olfactometry(D-OC-O)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(24): 7092-7099.
- [14] 乔宇, 范刚, 谢笔钧, 等. 固相微萃取-气质联用分析锦橙果皮香气成分[J]. 精细化工, 2007, 24(8): 800-804.
- [15] SMADJA J, RONDEAU P, SING A S C. Volatile constituents of five citrus petitgrain essential oils from reunion[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2005, 20(4): 399-402.
- [16] SHAW P E, MOSHONAS M G. Quantification of volatile constituents in orange juice drinks and its use for comparison with pure juices by multivariate analysis[J]. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 1997, 30(5): 497-501.
- [17] 宋焕禄. 食品风味化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 97-110.
- [18] NISPEROS-CARRIEDO M O, SHAW P E. Comparison of volatile flavor components in fresh and processed orange juices[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(4): 1048-1052.
- [19] DHARMAWAN J, KASAPIS S, CURRAN P, et al. Characterization of volatile compounds in selected citrus fruits from Asia. Part I: freshly-squeezed juice[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2007, 22(3): 228-232.
- [20] TONDER D, PETERSEN M A, POLL L, et al. Discrimination between freshly made and stored reconstituted orange juice using GC odour profiling and aroma values[J]. Food Chemistry, 1998, 61(1/2): 223-229.
- [21] DHARMAWAN J, KASAPIS S, SRIRAMULA P, et al. Evaluation of aroma-active compounds in Pontianak orange peel oil (*Citrus nobilis* Lour. var. *microcarpa* Hassk.) by gas chromatography-olfactometry, aroma reconstitution, and omission test[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(1): 239-244.