doi: 10.3724/CBB-2026-0006

基于 ATD–SBSE–GC×GC–TOF MS 的梅花不同品种挥发性物质分析鉴定

李锦红, 关佳璐, 李想, 张盛威, 李佳浈, 张腾旬[1*]
西北农林科技大学风景园林艺术学院, 杨凌 712100

摘要 本研究采用自动热脱附–搅拌棒吸附萃取联用技术结合全二维气相色谱-飞行时间质谱技术(ATD–SBSE–GC×GC–TOF MS)对 6 个梅花(*Prunus mume*)品种盛花期的挥发性成分进行分析, 共鉴定出 70 种挥发性化合物, 包括 24 种苯环/苯丙素类化合物、27 种脂肪酸衍生物、16 种萜烯类化合物、1 种芳香族羧酸衍生物、1 种醇类和 1 种杂环类化合物, 其中 β-紫罗兰醇、2,3-二氢苯并呋喃及二氢茉莉酮酸甲酯等成分在梅花中为首次报道。在所有品种中, 苯环/苯丙素类化合物的相对含量均占绝对主导地位。基于挥发性成分的相对含量进行主成分分析(PCA), 对 6 个品种进行初步聚类。通过正交偏最小二乘判别分析(OPLS–DA)筛选出苯甲酸苄酯、苯甲醛等 10 种 VIP>1 的关键差异成分。进一步结合香气活度值(OAV)与相对香气活度值(ROAV), 识别出丁香酚、β-紫罗酮、苯甲醛、2E,4Z-癸二烯醛等对香气贡献较大的特征物质。基于 OAV>1 的香气物质的聚类分析, 将 6 个品种分为香气特征相近的两类: 蔡山宫粉、扣瓣大红和骨红垂枝为一类, 重瓣粉口、六绿萼和多萼朱砂为另一类。本研究系统筛选了不同梅花品种的特征香气物质, 为梅花香气成分的测定提供了一种高灵敏度、高分辨率的方法, 并为开发具有独特香型的商业化产品提供技术支撑。

关键词 梅花, 花香, 挥发性成分, ATD–SBSE–GC×GC–TOF MS

梅花(*Prunus mume*)隶属于蔷薇科(Rosaceae)李属(*Prunus*), 是中国传统名花。梅花品种繁多, 目前在全世界范围内已登录 486 个梅花品种(陈瑞丹等, 2017)。作为早春重要的观花植物, 梅花被广泛应用于公园、庭院和景观设计中, 近年来梅花的引种栽培和园林应用也愈加广泛(王彩云等, 2012)。梅花不同品种具有不同的香气, 这些香气成分对香精、香料工业、梅花茶产业等具有潜在的应用价值(陈樱之等, 2024; 赵印泉等, 2011)。除此之外, 梅花花香还可应用于芳香疗法, 相关研究表明闻梅花后人体皮肤肌电值和血压均有所下降(金荷仙等, 2005)。

植物花香是花朵散发出的挥发性低分子量化合物, 迄今为止, 已鉴定了超过 2100 种天然花香物质。按照花香物质的代谢途径, 可将其分为萜烯类、苯环/苯丙素类和脂肪酸衍生物三大类化合物(Dudareva et al., 2013; Muhlemann et al., 2014)。近年来, 在多种观赏植物中鉴定了其花香成分。例如, 萱草(*Hemerocallis fulva*)的香气物质以醇类、萜烯类、醛类、腈类为主; 紫花含笑(*Michelia crassipes*)花被片香气中萜类和酯类物质最多; 香雪兰(*Freesia hybrida*)、芍药(*Paeonia lactiflora*)的香气物质中含量最多的是单萜类物质; 有髯鸢尾(*Iris* × *barbata*)香气的主要成分为萜类化合物(侯异璇等, 2023; 强文彦等, 2023; 袁婕俐等, 2023; 张佳等, 2024; 孙俊明等, 2025)。相比之下, 梅花的主要花香物质为苯环/苯丙素类(杨钰等, 2024)。目前, 围绕梅花香气的研究已取得不少进展, 前人从中鉴定出乙酸苄酯、丁香酚、苯甲醛、苯甲醇、胡椒酚、乙酸肉桂酯、苯甲酸苄酯及肉桂醇等主要成分, 并将供试品种划分为浓香、清香、甜香、淡香四种类型, 或进一步细分为甜香、青香、花香、果香、

收稿日期: 2026-01-07; 接受日期: 2026-05-09
基金项目: 国家自然科学基金青年项目(No.32301659)
* 通讯作者。E-mail: ztxnwafu@nwafu.edu.cn

© 植物学报 Chinese Bulletin of Botany

清新香及非典型梅香六类(Zhang et al, 2019; Wang et al, 2021; Zhao et al, 2025)。然而，不同梅花品种的花香多样性尚未被确定。

植物挥发性成分的分析技术近年来不断发展。顶空固相微萃取(Headspace Solid-Phase Microextraction, HS-SPME)是目前应用最广泛的无溶剂样品前处理技术，具有操作简便、灵敏度高、可实现自动化等优点，在萱草、紫花含笑、梅花等多种观赏植物花香研究中得到应用(Zhang et al., 2019; 强文彦等, 2023; 袁婕俐等, 2023)。然而，SPME 也存在明显局限：其纤维涂层表面积有限，吸附容量较低，对痕量成分的富集能力不足；且多组分竞争吸附及极性化合物亲和力低，易引起饱和、膨胀等效应，影响准确性，此外萃取参数(如时间、温度)变化会影响重复性，因此需严格控制操作条件(周珊等, 2006; 王子宜等, 2024)。搅拌棒吸附萃取(Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE)作为一种新型无溶剂前处理技术，其相比(水相体积与 PDMS 相体积之比)远小于 SPME，萃取回收率显著提高(侯英等, 2006; 陈林利等, 2011)。在色谱分离方面，传统一维气相色谱-质谱(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)是植物挥发物分析的主流平台，但其峰容量有限，对极性相近、沸点重叠的复杂混合物常出现共流峰干扰，导致部分化合物难以准确定性定量(陈然然等, 2018)。近年来，质子转移反应-飞行时间质谱(Proton Transfer Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometry, PTR-TOF-MS)凭借亚 ppb 级检测限、毫秒级响应速度及软电离特性，已实现对复杂挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)混合物的实时定量分析，将单样本检测时间从 GC-MS 的数十分钟压缩至秒级。然而，该技术无法有效区分挥发物异构体，且易发生化合物裂解，导致对目标物质的精准识别能力不足，因而无法完全替代 GC-MS 的强定性分析(周熠玮和范燕萍, 2026)。全二维气相色谱-飞行时间质谱(Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry, GC×GC-TOF MS)通过二维正交色谱柱系统大幅提高了峰容量和分辨率，可有效解决共流峰分离难题(许国旺等，2001)。Schmidt 等(2024)的研究表明，主动采样结合热脱附技术(Thermal Desorption-Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography-Time of Flight-Mass Spectrometry, TD-GC×GC-TOF MS)与 SPME 相比，能够捕获更广泛的化合物种类并获得更大的峰面积，其 Horwitz 比达 0.893，显示出良好的方法重现性。

基于上述技术进展，本研究采用自动热脱附–搅拌棒吸附萃取联用技术(Automated Thermal Desorption Coupled with Stir Bar Sorptive Extraction, ATD–SBSE)结合 GC×GC–TOF MS 技术对 6 个梅花品种的花香成分差异进行研究，旨在充分发挥 SBSE 的高富集效率与 GC×GC-TOF MS 的高分辨检测优势，筛选不同梅花品种的特征香气物质，以期为花香育种和拓宽梅花花香的商业化产品提供一定参考，为梅花花香的成分测定提供一种新的方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

基于前期文献报道的梅花香型分类结果及课题组前期对多个梅花品种挥发性物质进行分析，从甜香、果香、花香这三种香气比较浓烈的类型中各选取 2 个开花期一致、生长势良好的品种作为研究材料(Zhang et al, 2019; Zhao et al, 2025)。其中，甜香型为六绿萼(*Prunus mume* ‘Liu Lv’e’)和多萼朱砂(*Prunus mume* ‘Duo E Zhusha’)；果香型为重瓣粉口(*Prunus mume* ‘Chongban Fenkou’)与蔡山宫粉(*Prunus mume* ‘Caishan Gongfen’)；花香型为扣瓣大红(*Prunus mume* ‘Kouban Dahong’)和骨红垂枝(*Prunus mume* ‘Guhong Chuizhi’)。所有供试植株均种植于陕西省宝鸡植物园(34.37°N, 107.10°E)，土壤类型为新积土，呈弱碱性(pH 值范围约为 7.0–8.0)，常规水肥管理，光照条件均为全日照。采样期间(2024 年 3 月)平

均气温 12–18°C, 相对湿度 45%–60%, 晴朗天气, 环境条件相对稳定, 以降低环境因子对挥发性物质释放的影响。于盛花期晴朗的上午 10:00–11:00, 随机选择生长健壮、长势一致且无病害的植株, 分别采集 6 个品种的盛花期花朵(图 1), 立即过液氮冷冻后储存于–80°C超低温环境, 以用于后续花香测定实验, 每个品种进行 3 次生物学重复。



图 1 6 个梅花品种盛花期花朵

梅花花朵照片于 2024 年 3 月摄于宝鸡植物园; 品种鉴定参考《中国梅花品种图志》(陈俊愉, 2010)中的性状描述进行确认。GHCZ 代表骨红垂枝; DEZS 代表多萼朱砂; CBFK 代表重瓣粉口; KBDH 代表扣瓣大红; CSGF 代表蔡山宫粉; LLE 代表六绿萼。

Figure 1 Flowers of six *P. mume* cultivars at the full-bloom stage

Photos of *P. mume* flowers were taken at Baoji Botanical Garden in March 2024. Variety identification was confirmed based on the morphological descriptions in Illustrated Catalogue of Chinese Mei Flower Cultivars (Chen, 2010). GHCZ: *P.* 'Guhong Chuizhi'; DEZS: *P.* 'Duo E Zhusha'; CBFK: *P.* 'Chongban Fenkou'; KBDH: *P.* 'Kouban Dahong'; CSGF: *P.* 'Caishan Gongfen'; LLE: *P.* 'Liu Lv'e'.

1.2 样品前处理

将多个磁力搅拌棒 Twister (Gerstel, 德国)在 1: 1 的甲醇与二氯甲烷的混合溶液中浸泡 2 小时进行老化后, 用纯水冲洗干净并拭干水分以备后续萃取使用。将 6 个品种的盛花期花朵分别置于研钵, 在液氮中完成研磨; 称取 0.1 g 样品于 20 mL 顶空瓶中, 后立即加入 3 mL 含有内标(5 μL 的丙酸苯甲酯, 10.23 ng·μL^{-1})的饱和氯化钠溶液, 后将老化后的 Twister 分别放入瓶中并密封好放置在恒温磁力搅拌器上, 30°C 萃取 2 小时后, 使用纯水冲洗干净并吸干 Twister 表面水分后放入热脱附管中等待热脱附进样。自动热脱附(Gerstel, 德国)工作条件: 热脱附管置于热脱附装置中, 在 250°C 条件下解吸 15 min; 释放的挥发性组分由液氮冷却的冷阱(–50°C)捕集聚焦, 随后冷阱以 10°C·s^{-1} 的速率程序升温至 250°C, 解吸组分经 250°C 保温的传输线转移至气相色谱系统进行分离分析。

1.3 GC×GC-TOF MS 分析条件

利用 GC×GC-TOF MS 装置(Agilent 7250A-8890, 美国)进行后续的挥发性成分分析。

GC×GC 条件: 第一维色谱柱为 DB-Wax 柱(122-7023, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 第二维色谱柱为中等极性二级柱(W17-1825-23009, 0.8 m × 0.18 mm × 0.18 μm)。不分流进样模式; 载气为氦气(≥99.99%), 流量为 1.0 mL·min^{-1}; 前进样口温度为 250°C; 不分流进样; 色谱柱起始温度为 50°C, 以 6°C·min^{-1} 的速率升至 240°C, 保持 4 min, 调制器(J&X Technologies, 中国上海)周期为 5 s。

TOF MS 条件: EI; 电离能量 70 eV; 质量扫描范围为 50–500amu; 溶剂延迟 2 min。每个品种进行 3 次生物学重复。

1.4 数据处理与分析

定性分析: 以 C5–C25 正构烷烃混合标准品(安谱, 中国上海)及苯甲酸苄酯标准品(麦克林, 中国上海)作为标准溶液。采用全二维数据处理专用软件 Canvas (2.5.101.30278, 久岭

峰仪器科技有限公司)对质谱数据进行处理。导入数据后，对信噪比(S/N) ≥ 10 的色谱峰进行自动定性，并根据相同色谱条件下 C5–C25 正构烷烃及苯甲酸苄酯标准溶液的一维保留时间(Retention Time, RT)计算各组分的保留指数(Retention index, RI)。利用色谱保留特征与质谱特征相结合对化合物进行鉴定。所有化合物首先通过 NIST 17 质谱库进行比对，正反匹配度均 ≥ 700 视为初步接受；同时，将实验 RI 值与 NIST 标准 RI 值进行比对，允许误差范围为±50。对于 NIST 库中未检索到对应色谱柱 RI 值的化合物，则结合其质谱裂解模式及第二维保留时间规律进行综合鉴定。苯甲酸苄酯标准品与‘扣瓣大红’梅花中苯甲酸苄酯的一维色谱对比图见图 S1。

定量分析：以丙酸苯甲酯标准品(坛墨，中国，10.23 ng·μL^{-1})作为内标，根据内标法计算各组分的相对含量：挥发性组分的相对含量(μg·kg^{-1})=(内标质量×样品各组分峰面积)/(内标峰面积×样品质量)。

香气活度值(Odor Activity Value, OAV)是样品中化合物的实际浓度与该化合物的嗅觉阈值之比，反映样品中化合物的实际气味强度(Veronika et al., 2007)，计算公式为：OAVi = Ci / Ti，式中：Ci 为目标化合物的实际含量(μg·kg^{-1})；Ti 为任一化合物的气味阈值(μg·kg^{-1})。当 OAV > 1 时，该化合物的实际含量已经超过人类能够感知的阈值，因而对样品的整体气味产生可感知的贡献，被视为气味活性物质或关键香气成分(陈方雪等, 2023)。

相对香气活性值(Relative Odor Activity Value, ROAV)体现某一种单体香气化合物对样品整体香气的贡献度(罗俊华等, 2025)。计算公式为：ROAVi = Ci / C_{max} × T_{max} / Ti × 100。式中：Ci 为目标化合物的实际含量(μg·kg^{-1})；C_{max} 为最大香气贡献组分的实际含量(μg·kg^{-1})；Ti 为任一化合物的气味阈值(μg·kg^{-1})；T_{max} 为最大香气贡献组分的阈值(μg·kg^{-1}) (孙俊明等, 2025)。ROAV ≥ 1 表明该化合物对整体气味的贡献度较大；当 0.1 ≤ ROAV < 1 时，表明该化合物对整体气味具有修饰作用；当 ROAV < 0.1 时，表明该物质对整体气味的贡献较小(刘登勇等, 2008)。

使用 Origin 2022 对不同品种梅花的主要挥发性成分进行主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)及品种初步聚类分析热图，用协方差矩阵来计算各主要成分的特征值，以平均聚类方法用平方欧几里得距离(Squared Euclidean Distance)对品种进行初步聚类；SIMCA14.1 进行正交偏最小二乘判别分析(Orthogonal Partial Least Squares-Discriminant Analysis, OPLS–DA)得到变量重要性投影(Variable Importance in Projection, VIP)；在 Origin 2022 中采用沃德法(Ward’s Method)对 6 个梅花品种中 OAV > 1 的挥发物进行热图和层次聚类分析(Hierarchical Clustering Analysis, HCA)，并采用欧几里德距离(Euclidean Distance)计算其相似度。

2 结果与分析

2.1 不同品种梅花挥发性成分组成差异

采用自动热脱附–搅拌棒吸附萃取–全二维气相色谱–飞行时间质谱(ATD–SBSE–GC×GC–TOF MS)技术对 6 个梅花品种盛花期花朵中的挥发性成分进行了测定与分析。共检出 70 种挥发性化合物，包括苯环/苯丙素类(24 种)、脂肪酸衍生物(27 种)、萜烯类(16 种)、芳香族羧酸衍生物(1 种)、醇类(1 种)以及杂环化合物(1 种)。其中，64 种化合物通过 Canvas 软件的自动定性功能并结合自动计算的保留指数(RI)，与 NIST 11 质谱库进行了比对并完成鉴定；其余 6 种化合物虽未检索到 NIST 库中对应的 RI 值，但通过质谱特征获得了初步鉴定结果(表 1)。

不同梅花品种在挥发性成分的种类上存在明显差异(图 2A)。在各品种中，挥发性成分总数介于 37 至 47 种之间。其中，骨红垂枝的挥发性成分种类最多(47 种)，六绿萼最少(37 种)。苯环/苯丙素类化合物在所有品种中均为主要成分，种类在 15 至 19 之间；脂肪酸衍生物种

类在 11 至 19 之间; 萜烯类种类在 8 至 11 之间。芳香族羧酸衍生物、醇类及杂环类化合物的种类均只有一种, 部分品种中未检出。

6 个梅花品种的挥发性物质总相对含量差异显著, 其中扣瓣大红高达 44832.3±3329.75 μg·kg^{-1}, 而蔡山宫粉相较于前者则低得多, 仅为 25457.96 ± 3700.86 μg·kg^{-1}。各化合物类别在总挥发性成分中的相对含量占比分别为: 苯环/苯丙素类占 95.73%–98.42%, 脂肪酸衍生物占 1.30%–3.29%, 萜烯类占 0.28%–1.04%, 芳香族羧酸衍生物约占 0.2%, 醇类占 0.02%–0.04%, 杂环类化合物占 0.14%–0.4% (图 2B)。

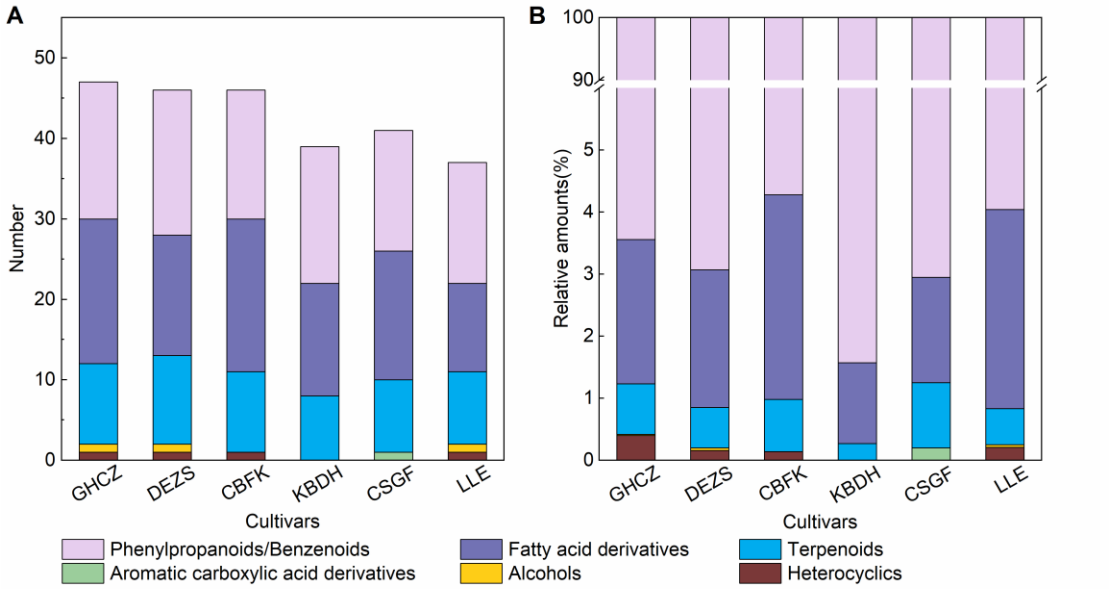


图 2 6 个梅花品种挥发性成分的数量和相对百分含量

(A) 各类化合物数量分布; **(B)** 各类化合物相对含量占比。数据为平均值, *n*=3。GHCZ 代表骨红垂枝; DEZS 代表多萼朱砂; CBFK 代表重瓣粉口; KBDH 代表扣瓣大红; CSGF 代表蔡山宫粉; LLE 代表六绿萼。

Figure 2 The number and relative percentage content of volatile components among six *P. mume* cultivars

(A) Distribution of the number of various compounds; **(B)** Relative content percentage of compound classes. Data are presented as mean, *n*=3. GHCZ: *P.* 'Guhong Chuizhi'; DEZS: *P.* 'Duo E Zhusha', CBFK: *P.* 'Chongban Fenkou'; KBDH: *P.* 'Kouban Dahong'; CSGF: *P.* 'Caishan Gongfen'; LLE: *P.* 'Liu Lv'e'.

表 1 6 个梅花品种花朵盛花期挥发性物质鉴定

Table 1 Identification of volatile compounds from flowers at the full-flowering stage of six *P. mume* cultivars

Compounds	CAS Number	Retention index	NIST-RI	Characteristic ions(m/z)	Identification method	Relative content (μg·kg^{-1})					
						GHCZ	DEZS	CBFK	KBDH	CSGF	LLE
Phenylpropanoids/Benzenoids											
Benzaldehyde	100-52-7	1527.67±1.53	1520	105、77、51	MS/RI	20771.7±4949.55	18944.01±4512.59	19728.76±1440.9	18063.12±2114.11	14672.19±2337.43	24522.60±218.58
Methyl benzoate	93-58-3	1621.00±0.00	1612	136、105、77	MS/RI	—	25.74±7.78	41.56±29.14	57.51±15.54	15.74±3.89	40.74±7.79
Ethyl benzoate	93-89-0	1666.93±1.83	1658	150、122、105	MS/RI	78.04±24.13	59.39±18.38	130.18±8.73	—	84.60±19.22	173.72±17.23
Benzyl acetate	140-11-4	1726.00±0.00	1720	150、108、91	MS/RI	108.21±15.55	2392.06±642.40	1786.94±53.18	1714.19±72.24	1406.49±262.06	2998.41±37.80
Methyl salicylate	119-36-8	1781.00±0.00	1765	152、120、92	MS/RI	52.34±17.17	23.00±0.27	65.55±2.62	108.07±5.48	—	42.93±8.23
3,4-Dimethoxytoluene	494-99-5	1799.00±0.00	1806	152、137、109	MS/RI	—	—	158.12±13.47	—	—	165.64±6.88
Benzyl alcohol	100-51-6	1870.56±0.98	1870	108、107、79	MS/RI	2208.51±203.66	1349.34±339.40	1064.82±147.66	1619.79±289.26	1936.14±253.70	1359.41±110.18
2-Phenylethanol	60-12-8	1904.11±2.14	1906	122、91、65	MS/RI	31.26±5.96	16.27±1.57	17.94±1.58	36.75±8.38	21.63±9.09	35.44±0.89
Creosol	93-51-6	1948.06±0.24	1956	138、123、95	MS/RI	8.52±2.65	149.09±32.71	198.67±14.00	215.34±15.80	12.46±0.60	176.07±1.16
Methyl eugenol	93-15-2	2004.00±0.00	2013	178、163 147	MS/RI	71.65±7.17	390.91±64.61	161.62±7.99	84.61±13.02	32.08±7.89	371.61±60.74
Cinnamyl acetate	103-54-8	2151.00±0.00	2150	176、134 115	MS/RI	741.45±41.81	2913.50±317.25	2793.82±186.08	4306.83±231.52	225.25±48.94	84.27±20.57
Eugenol	97-53-0	2161.00±0.00	2169	164、149、131	MS/RI	10429.78±1846.28	7252.38±1220.66	5660.18±80.03	9119.50±695.51	4922.99±657.13	6304.75±314.19
Cinnamyl alcohol	104-54-1	2277.17±0.51	2292	134、115、92	MS/RI	3158.93±371.67	1358.27±280.36	642.76±50.07	1345.20±119.36	35.99±2.89	11.83±3.92

Compounds	CAS Number	Retention index	NIST-RI	Characteristic ions(m/z)	Identification method	Relative content (μg·kg^{-1})					
						GHCZ	DEZS	CBFK	KBDH	CSGF	LLE
4-Allylphenol	501-92-8	2321.89±1.68	2338	134、107、77	MS/RI	1103.61±265.85	644.99±177.09	279.12±13.60	1479.14±84.66	18.26±2.21	276.65±44.98
Benzyl benzoate	120-51-4	2634.00±0.00	2639	212、105、91	MS/RI/STD	349.39±45.15	260.94±31.01	2300.65±222.79	5223.68±250.74	1297.35±218.62	634.58±120.19
3-Phenylpropyl acetate	122-72-5	1939.00±0.00	1936	118、117、91	MS/RI	—	181.92±46.55	173.69±10.56	188.46±5.92	16.57±3.41	—
3,5-Dimethylbenzyl alcohol	27129-87-9	2109.00±0.00	—	136、121、91	MS	—	—	—	—	8.13±2.65	—
Guaiacol	90-05-1	1853.00±0.00	1861	124、109、81	MS/RI	8.52±1.59	—	—	—	—	—
(E)-Cinnamaldehyde	14371-10-9	2040.11±0.33	2040	132、131、103	MS/RI	585.43±118.33	274.05±81.87	—	547.53±60.77	—	—
Cinnamyl formate	104-65-4	2098.00±0.00	2094	133、115、92	MS/RI	16.05±0.18	—	—	14.55±2.29	—	—
Isoeugenol	97-54-1	2339.00±0.00	2318	164、149、131	MS/RI	48.77±8.95	—	—	—	—	—
o-Eugenol	579-60-2	2204.33±25.40	—	164、149、77	MS	—	33.15±3.73	—	—	—	—
2-Methoxy-5-prop-2-enyl-phenol	501-19-9	2225.33±5.69	2225	164、149、103	MS/RI	—	10.49±1.88	—	—	—	—
(Z)-Cinnamaldehyde	57194-69-1	1894.00±0.00	1884	131、103、77	MS/RI	—	—	—	3.86±1.13	—	—
Fatty acid derivatives											
Hexanal	66-25-1	1080.00±0.00	1083	82、72、56	MS/RI	10.86±0.71	40.00±12.01	38.95±0.53	11.69±2.67	11.76±2.40	26.32±5.66
(E)-2-Hexenal	6728-26-3	1219.00±0.00	1216	83、69、55	MS/RI	469.01±115.73	561.20±99.25	884.48±211.03	214.09±48.94	210.06±67.34	1054.52±176.24
2-Pentylfuran	3777-69-3	1226.00±1.81	1231	138、81、53	MS/RI	4.95±1.3	—	2.64±0.31	—	4.10±0.70	2.53±0.73
Octanal	124-13-0	1286.11±1.71	1289	84、69、56	MS/RI	23.09±5.92	11.39±2.02	11.51±0.63	7.91±1.98	8.64±2.52	8.67±2.70
6-Methylhept-5-en-2-one	110-93-0	1334.00±0.00	1338	108、69、55	MS/RI	15.31±1.58	6.70±2.02	8.33±1.87	7.00±0.47	11.36±2.74	6.61±1.13
Nonanal	124-19-6	1388.00±0.00	1391	95、82、57	MS/RI	102.31±22	47.17±9.07	59.58±6.66	36.66±12.03	50.42±14.11	36.39±8.58
(Z)-2-Hexen-1-ol	928-94-9	1395.27±1.03	1416	82、67、57	MS/RI	9.79±2.2	16.73±6.51	20.03±3.26	10.71±1.81	—	8.04±1.06
(E)-2-Octenal	2548-87-0	1428.00±0.00	1429	83、70、55	MS/RI	14.26±4.77	6.23±0.96	7.68±0.66	4.22±0.80	4.68±1.15	5.20±1.40
1-Octen-3-ol	3391-86-4	1440.00±0.00	1450	85、72、57	MS/RI	8.19±0.73	5.84±2.45	9.72±2.18	9.20±1.14	12.00±3.72	6.49±1.18
Decanoic acid	334-48-5	2261.67±2.00	2276	129、73、60	MS/RI	38.78±10.25	—	—	—	13.22±3.86	29.80±2.03
(±)-Jasmonic acid	77026-92-7	2622.08±0.29	—	151、109、83	MS	—	47.49±13.29	56.91±6.79	32.79±4.17	—	59.92±3.44
Hexyl acetate	142-92-7	1266.56±1.33	1272	84、61、56	MS/RI	—	7.07±0.58	5.15±0.40	—	2.58±0.43	—
(E)-4-Nonenal	2277-16-9	1432.00±0.00	1435	96、83、55	MS/RI	5.48±1.46	—	—	—	4.80±0.41	—
Furfural	98-01-1	1457.00±0.00	1462	96、95、67	MS/RI	61.4±15.17	13.77±9.39	14.77±3.81	—	9.34±2.53	—
γ-Nonanolactone	104-61-0	2030.00±0.00	2024	128、100、85	MS/RI	23.11±2.39	16.37±2.91	9.10±2.29	6.58±0.99	19.72±4.52	—
(Z)-Jasmone	488-10-8	1940.00±14.90	1961	164、122、79	MS/RI	30.52±6.52	—	—	—	23.94±2.13	—
Octanoic acid	124-07-2	2052.00±2.45	2060	101、73、60	MS/RI	28.49±5.29	—	—	—	21.46±4.81	—
Nonanoic acid	112-05-0	2159.80±2.43	2171	115、73、60	MS/RI	39.75±3.04	20.06±1.73	49.06±12.70	29.44±5.62	25.62±4.18	—
Phenyl methacrylate	2177-77-7	1699.00±0.00	—	99、88、71	MS	56.82±11.08	—	—	38.04±8.90	—	—
Lauric acid	143-07-7	2473.33±0.58	2497	157、129、73	MS/RI	18.87±5.79	—	—	—	—	—
3-Hexenal	4440-65-7	1135.00±3.00	1146	80、69、55	MS/RI	—	3.77±0.72	3.01±1.20	3.21±0.61	—	—
(E)-2-Hexenyl acetate	2497-18-9	1326.00±0.00	1333	100、82、67	MS/RI	—	39.34±1.55	—	—	—	—
Methyl dihydrojasmonate	24851-98-7	2278.00±0.00	2264	226、153、83	MS/RI	—	—	—	169.58±36.50	—	—
Hex-2-enal	505-57-7	1215.00±0.00	1213	83、69、55	MS/RI	—	—	4.21±4.27	—	—	—
2-Heptenal	57266-86-1	1322.00±0.00	1322	83、70、55	MS/RI	—	—	18.08±2.61	—	—	—
(E,E)-2,4-Heptadienal	4313-03-5	1495.00±0.00	1495	96、81、53	MS/RI	—	—	4.52±1.26	—	—	—
(2E,4Z)-Deca-2,4-dienal	25152-83-4	1762.00±0.00	1754	123、81、67	MS/RI	—	—	6.42±3.01	—	—	—
Terpenoids											
β-Cyclocitral	432-25-7	1625.27±1.03	1611	152、137、109	MS/RI	6.91±1.49	6.30±1.53	13.96±4.23	3.47±1.34	—	7.07±2.04
Dihydro-β-ionone	17283-81-7	1835.78±1.64	1842	161、121、93	MS/RI	—	7.68±2.27	6.03±1.93	—	—	9.40±1.67
(-)-Limonene	5989-54-8	1199.00±0.00	1199	93、68、67	MS/RI	—	—	6.03±0.12	—	12.78±3.33	—
7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	102608-53-7	1945.00±0.00	—	278、123、81	MS	29.49±3.13	8.21±2.07	41.52±22.04	22.91±6.25	79.21±76.70	7.99±1.53
Geranylacetone	3796-70-1	1849.00±0.00	1859	136、107、69	MS/RI	28.75±3.17	13.15±4.73	—	—	9.40±2.89	7.90±1.32
β-Ionone	79-77-6	1939.00±0.00	1940	177、135、91	MS/RI	45.93±12.82	96.54±19.49	86.21±17.76	21.27±3.21	11.03±2.27	89.80±25.70
β-Ionol	22029-76-1	1944.00±0.00	1954	161、121、105	MS/RI	24.64±3.96	—	—	—	—	33.08±7.65
Dihydro-β-ionol	3293-47-8	1958.58±1.44	1951	196、163、123	MS/RI	—	22.40±3.85	25.36±4.24	22.51±2.47	—	43.62±7.77
β-Ionone epoxide	23267-57-4	1994.07±0.26	1962	193、123、107	MS/RI	34.75±9.37	26.33±5.77	38.63±2.87	8.25±1.00	—	22.16±4.63
6,10,14-Trimethylpentadecan-2-one	502-69-2	2120.00±0.00	2131	109、95、58	MS/RI	27.49±1.49	3.77±0.53	11.58±1.41	3.97±0.46	33.83±14.09	3.58±0.29
γ-Terpinene	99-85-4	1247.00±0.00	1246	136、121、93	MS/RI	—	—	—	—	0.83±0.11	—
Myrtenol	515-00-4	1803.00±0.00	1796	108、91、79	MS/RI	—	—	—	—	8.45±2.19	—

Compounds	CAS Number	Retention index	NIST-RI	Characteristic ions(m/z)	Identification method	Relative content (μg·kg^{-1})					
						GHCZ	DEZS	CBFK	KBDH	CSGF	LLE
(E)-Carveol	1197-07-5	1830.22±0.44	1845	137、109、84	MS/RI	19.25±3.14	23.24±4.55	—	—	74.03±11.44	—
Phytol	150-86-7	2591.00±0.00	2622	123、95、71	MS/RI	111.59±13.11	25.96±4.89	71.83±32.58	13.71±4.07	38.99±9.96	—
Geraniol	106-24-1	1838.89±2.20	1847	123、93、69	MS/RI	—	12.33±2.49	8.83±1.72	26.97±1.26	—	—
2,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol	3247-40-3	1844.00±0.00	—	154、136、93	MS	4.93±1.46	—	—	—	—	—
Aromatic carboxylic acid derivatives											
2,7-Octadiene-1,6-diol,2,6-dimethyl-	64142-78-5	2293.00±0.00	2251	137、71、67	MS/RI	—	—	—	—	49.81±2.34	—
Alcohols											
(Z)-3-Hexen-1-ol	928-96-1	1376.00±0.00	1382	100、82、67	MS/RI	8.89±0.79	15.53±3.16	—	—	—	13.71±1.34
Heterocyclics											
2,3-Dihydrobenzofuran	496-16-2	2380.00±0.00	2389	120、91、65	MS/RI	163.6±39.26	61.05±21.22	49.90±13.08	—	—	82.95±12.28

“—”表示未检测到; 通过 C5 – C25 正构烷烃及苯甲酸苄酯的标准溶液的一维保留时间计算得到各组分的保留指数(Retention index); “NIST-RI”表示 NIST 标准保留指数; “Characteristic ions”: 与 NIST 标准谱库匹配的 3 个主要碎片离子; MS: 质谱鉴定; RI: 保留指数鉴定; STD: 标准品鉴定; GHCZ 代表骨红垂枝; DEZS 代表多萼朱砂; CBFK 代表重瓣粉口; KBDH 代表扣瓣大红; CSGF 代表蔡山宫粉; LLE 代表六绿萼。

“—”indicates not identified; The first-dimension retention time of the C5–C25 n-alkane series and benzyl benzoate standard solution was used to calculate the retention index (RI) of each component; “NIST-RI”indicates NIST standard retention index; “Characteristic ions”: the three main fragment ions matched with the NIST standard spectral library; MS: identification by mass spectrometry; RI: identification by retention index; STD: identification by standard compound; GHCZ: *P.* ‘Guhong Chuizhi’; DEZS: *P.* ‘Duo E Zhusha’, CBFK: *P.* ‘Chongban Fenkou’; KBDH: *P.* ‘Kouban Dahong’; CSGF: *P.* ‘Caishan Gongfen’; LLE: *P.* ‘Liu Lv’e’.

2.2 不同品种梅花的主要挥发性成分及聚类分析

基于各挥发性成分的相对含量进行主成分分析(图 3), 第一主成分为 47.5%, 第二主成分为 29.5%, 前两者累计贡献率达 77%, 大于 60%的置信值, 可以有效反映样本的主要信息特征(Guo et al., 2022)。第三主成分贡献率为 17.5%, 虽相对较低, 但其进一步补充了前两个主成分未能完全解释的变异信息, 主要负载了苯甲酸苄酯、反式-2-己烯醛等物质。

在主成分分析中, 选择每个 PC 中负载值绝对值位于前八的物质作为主要因素, 合并后共 11 种主要挥发性成分, 包括苯甲醛、乙酸肉桂酯、肉桂醇、苯甲酸苄酯、乙酸苄酯、反式肉桂醛、4-烯丙基苯酚、反式-2-己烯醛、甲基丁香酚、丁香酚、苯甲醇。根据苯甲酸苄酯(4)、乙酸肉桂酯(2)的释放量可将扣瓣大红与其他品种区分开来(图 3A 和 B); 由图 3B 和 C 可得出肉桂醇(3)和丁香酚(10)是骨红垂枝的主要成分, 重瓣粉口主要成分为乙酸苄酯(5); 由图 3B 得知多萼朱砂主要成分为苯甲醇(11), 六绿萼主要成分为苯甲醛(1); 蔡山宫粉分布在第三象限且距离其他品种较远, 花香物质释放量较低, 可与其他品种区分开来。

为初步明确各品种间的分类关系, 使用主成分分析筛选出的 11 种主要挥发性成分进行聚类分析得出(图 3D), 6 个品种梅花可分为两大类。骨红垂枝和扣瓣大红为一类, 蔡山宫粉、六绿萼、多萼朱砂和重瓣粉口为一类。

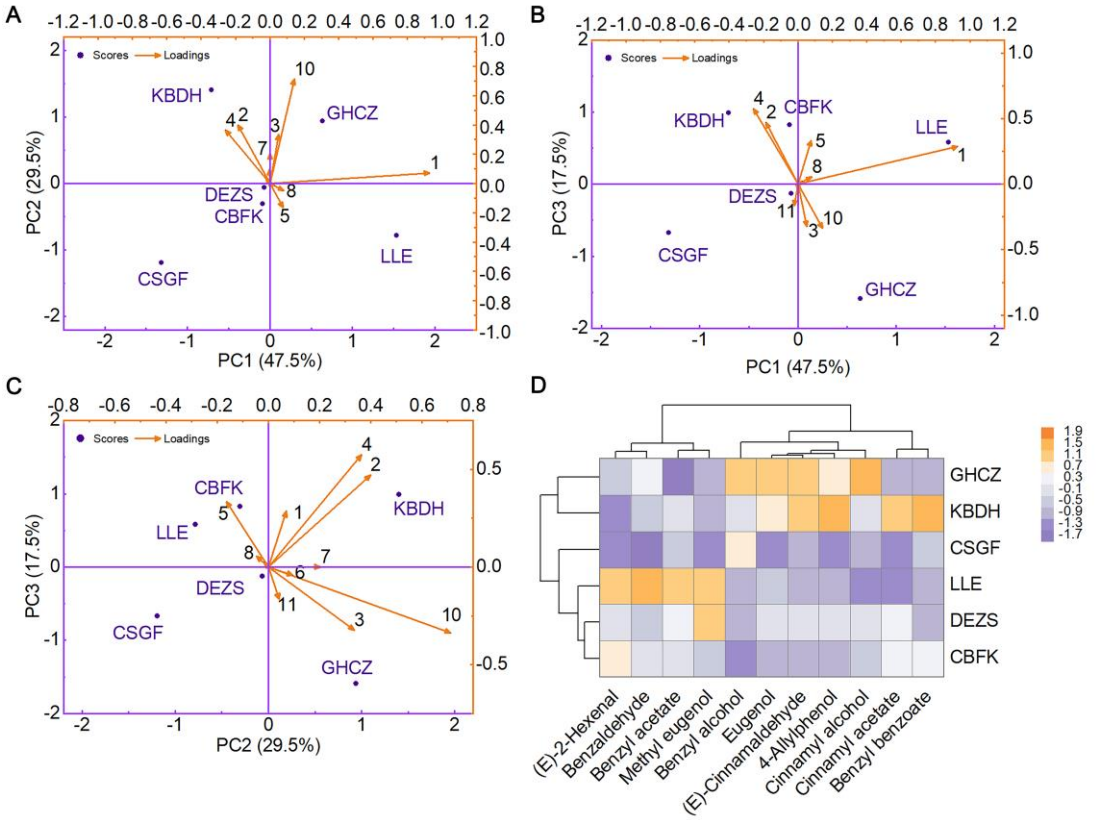


图 3 6 个品种梅花花朵挥发性成分相对含量的主成分分析及聚类分析

(A) PC1 和 PC2 的二维平面图; **(B)** PC1 和 PC3 的二维平面图; **(C)** PC2 和 PC3 的二维平面图; **(D)** 主要挥发性成分聚类分析。紫色轴代表品种的分数。橙色轴表示化合物的负载值。数字代表主要的气味成分: 1: 苯甲醛; 2: 乙酸肉桂酯; 3: 肉桂醇; 4: 苯甲酸苄酯; 5: 乙酸苄酯; 6: 反式肉桂醛; 7: 4-烯丙基苯酚; 8: 反式-2-己烯醛; 9: 甲基丁香酚; 10: 丁香酚; 11: 苯甲醇。热图的颜色从橙色(值 1.9)到紫色(值-1.7); GHCZ 代表骨红垂枝; DEZS 代表多萼朱砂; CBFK 代表重瓣粉口; KBDH 代表扣瓣大红; CSGF 代表蔡山宫粉; LLE 代表六绿萼。

Figure 3 PCA and cluster analysis of the relative contents of volatile components from flowers of six *P. mume* cultivars

(A) 2D type of component plot of PC1 and PC2; **(B)** 2D type of component plot of PC1 and PC3; **(C)** 2D type of component plot of PC2 and PC3; **(D)** Cluster analysis of main volatile components. Violet axis represents the score of the cultivars. Orange axis represents the loading value of the compounds. Numbers represent the major scent components: 1: Benzaldehyde; 2: Cinnamyl acetate; 3: Cinnamyl alcohol; 4: Benzyl benzoate; 5: Benzyl acetate; 6: (E)-Cinnamaldehyde; 7: 4-Allylphenol; 8: Trans-2-Hexenal; 9: Methyleugenol; 10: Eugenol; 11: Benzyl alcohol. The color of the heatmap ranges from orange (value, 1.9) to violet (value, -1.7); GHCZ: *P.* 'Guhong Chuizhi'; DEZS: *P.* 'Duo E Zhusha', CBFK: *P.* 'Chongban Fenkou'; KBDH: *P.* 'Kouban Dahong'; CSGF: *P.* 'Caishan Gongfen'; LLE: *P.* 'Liu Lv'e'.

2.3 不同品种梅花的差异挥发性成分

根据各挥发性成分的峰体积进行 OPLS–DA 分析发现, 自变量拟合指数(R^2X)为 0.96, 因变量拟合指数(R^2Y)为 0.792, 模型预测指数(Q^2)为 0.631, 经过 200 次置换检验, R^2 与纵轴的相交点为 0.196, Q^2 回归线与纵轴的相交点为–0.717, 表明模型拟合结果可信(图 4A)。

基于 OPLS–DA 模型, 计算各化合物的变量重要性投影(Variable Importance in Projection, VIP), 通常认为 VIP 值大于 1 的化合物在区分不同样本方面具有显著贡献(Li et al., 2021)。共筛选出 10 种 VIP 值大于 1 的化合物(图 4B), 包括苯甲醛、丁香酚、苯甲酸苄酯、乙酸肉桂酯、肉桂醇、乙酸苄酯、4-烯丙基苯酚、苯甲醇、反式-2-己烯醛和反式肉桂醛, 其累积贡献率为 0.62。其中, 除反式-2-己烯醛属于脂肪酸衍生物外, 其余 9 种化合物均属于苯环/苯丙素类物质。这些化合物可能是导致不同品种梅花香韵差异的主要物质基础。

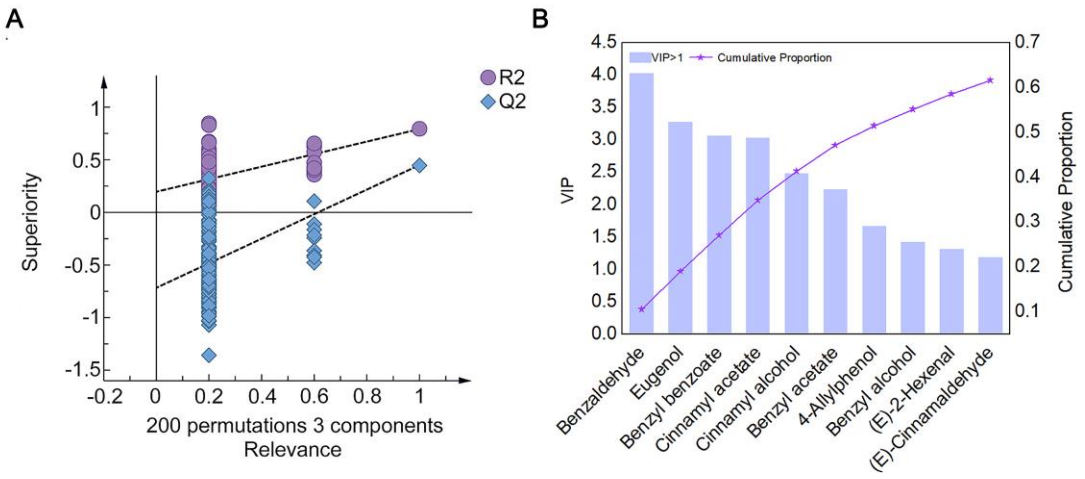


图 4 6 个品种梅花花朵挥发性成分的正交偏最小二乘判别分析
(A) 正交偏最小二乘判别分析的模型置换验证。**(B)** 各挥发性成分(VIP > 1)的 VIP 值。

Figure 4 Orthogonal partial least squares discriminant analysis of volatile components from flowers of six *P. mume* cultivars
(A) Model replacement validation for OPLS–DA. **(B)** VIP values for each volatile components(VIP>1).

这 10 种关键差异香气成分在不同品种中的相对含量存在差异(表 1)。苯甲醛作为含量最高的成分之一，在六绿萼中最高(24 522.60 μg·kg^{-1})，在蔡山宫粉中最低(14672.19 μg·kg^{-1})。尽管丁香酚的含量在骨红垂枝中最高(10 429.78 μg·kg^{-1})，但是同样在蔡山宫粉(4 922.99 μg·kg^{-1})中最低，表明蔡山宫粉品种对苯甲醛和丁香酚的合成较少。苯甲酸苄酯与乙酸肉桂酯的均在扣瓣大红中含量最高，分别为 5 223.68 μg·kg^{-1} 和 4 306.83 μg·kg^{-1}，但含量最低的品种不同：苯甲酸苄酯在多萼朱砂中最低(260.94 μg·kg^{-1})，乙酸肉桂酯在六绿萼中最低(84.27 μg·kg^{-1})。肉桂醇与乙酸苄酯的含量则呈现相反的品种特异性：肉桂醇在骨红垂枝中最高(3 158.93 μg·kg^{-1})，在六绿萼中最低(11.83 μg·kg^{-1})；相反地，乙酸苄酯在六绿萼中最高(2 998.41 μg·kg^{-1})，在骨红垂枝中最低(108.21 μg·kg^{-1})。综上，不同梅花品种在关键香气成分的积累上表现出显著的特异性，这种含量差异构成了各品种香气特征的基础。

2.4 不同品种梅花的特征香气分析

通过查找文献得到 45 种挥发性化合物的香气阈值(Van Gemert, 2011)。计算 45 种化合物的气味活度值(OAV)与相对气味活度值(ROAV) (表 2)。结合 OPLS–DA 分析(VIP > 1)筛选出的 10 种关键香气物质，可系统阐述其在各品种中的贡献特征。从 OAV 结果来看，苯甲醛普遍具有较高 OAV (41.92–70.06)，尤其在六绿萼和蔡山宫粉中贡献显著，赋予甜苦杏仁香；丁香酚作为核心辛香成分，在多个品种中 OAV 较高；苯甲酸苄酯和乙酸肉桂酯在扣瓣大红中表现突出(OAV 分别为 15.32 和 28.71)，增强草香与肉桂甜香；肉桂醇在骨红垂枝中 OAV 高达 41.03，强化辛香基调；乙酸苄酯虽 OAV 中等(0.30–8.24)，但其茉莉清香对品种区分具有重要贡献；反式-2-己烯醛在六绿萼中 OAV 最高(12.86)，提供青香蕉气息。这些物质中，酚类与肉桂衍生物(如丁香酚、肉桂醇)在蔡山宫粉、扣瓣大红、骨红垂枝中含量较高，而醛酯类物质(如苯甲醛、乙酸苄酯)则在重瓣粉口、多萼朱砂、六绿萼中构成主要香气骨架。

不同品种的特征香气差异显著。在ROAV分析中，重瓣粉口中以2E,4Z-癸二烯醛(ROAV = 1.30)为关键特有成分，呈现油炸油脂气息和天竺葵味；骨红垂枝中邻甲氧基苯酚(ROAV = 0.06)贡献微弱烟熏辛香韵；蔡山宫粉和扣瓣大红中苯甲醛(ROAV>1)强化了甜苦杏仁香气，且该成分同时具有高香气贡献和高品种区分度。此外，乙酸肉桂酯、肉桂醇及反式-2-己烯醛等 VIP>1 的成分虽在 ROAV 中属修饰性范围，却在品种间香气差异中扮演关键角色。其余成分如辛醛、天竺葵醛等多属修饰性(0.1≤ROAV<1)或潜在香气物质(ROAV<0.1)，通过协同作用增强香气的层次与复杂性。

表 2 梅花挥发性成分的气味描述, 香气活度值及其相对香气活度值

Table 2 Analysis of odor characteristics, odor activity value and relative odor activity values for volatile components from *P. mume*.

Compound name	Threshold (μg·kg^{-1})	Odor description	CBFK		KBDH		DEZS		GHCZ		CSGF		LLE	
			OAV	ROAV	OAV	ROAV	OAV	ROAV	OAV	ROAV	OAV	ROAV	OAV	ROAV
Benzaldehyde	350.00	strong sharp sweet bitter almond cherry	56.37	0.46	51.61	1.41	54.13	0.39	59.35	0.90	41.92	2.13	70.06	0.55
Methyl benzoate	73.00	phenolic wintergreen almond floral cananga	0.57	< 0.01	0.79	0.02	0.35	< 0.01	—	—	0.22	0.01	0.56	< 0.01
Ethyl benzoate	53.00	fruity dry musty sweet wintergreen	2.46	0.02	—	—	1.12	0.01	1.47	0.02	1.60	0.08	3.28	0.03
Benzyl acetate	364.00	sweet floral fruity jasmine fresh	4.91	0.04	4.71	0.13	6.57	0.05	0.30	< 0.01	3.86	0.20	8.24	0.06
Methyl salicylate	40.00	wintergreen mint	1.64	0.01	2.70	0.07	0.58	< 0.01	1.31	0.02	—	—	1.07	0.01
Benzyl alcohol	2546.21	floral rose phenolic balsamic	0.42	< 0.01	0.64	0.02	0.53	< 0.01	0.87	0.01	0.76	0.04	0.53	< 0.01
2-Phenylethanol	1000.00	floral rose dried rose flower rose water	0.02	< 0.01	0.04	< 0.01	0.02	< 0.01	0.03	< 0.01	0.02	< 0.01	0.04	< 0.01
Creosol	30.00	spicy clove vanilla phenolic medicinal leathery woody	6.62	0.05	7.18	0.20	4.97	0.04	0.28	< 0.01	0.42	0.02	5.87	0.05
Methyleugenol	820.00	sweet fresh warm spicy clove carnation cinnamon	0.20	< 0.01	0.10	< 0.01	0.48	< 0.01	0.09	< 0.01	0.04	< 0.01	0.45	< 0.01
Cinnamyl acetate	150.00	sweet floral spicy balsam cinnamon	18.63	0.15	28.71	0.79	19.42	0.14	4.94	0.08	1.50	0.08	0.56	< 0.01
Eugenol	2.50	sweet spicy clove woody	2264.07	18.38	3647.80	100.00	2900.95	21.03	4171.91	63.58	1969.20	100.00	2521.90	19.66
Cinnamyl alcohol	77.00	sweet balsam hyacinth spicy cinnamic	8.35	0.07	17.47	0.48	17.64	0.13	41.03	0.63	0.47	0.02	0.15	< 0.01
Benzyl benzoate	341.00	faint sweet balsam oily herbal	6.75	0.05	15.32	0.42	0.77	0.01	1.02	0.02	3.80	0.19	1.86	0.01
Guaiacol	2.00	phenolic smoke spice vanilla woody	—	—	—	—	—	—	4.26	0.06	—	—	—	—
(E)-Cinnamaldehyde	6000.00	sweet spice candy cinnamon red hots warm	—	—	0.09	< 0.01	0.05	< 0.01	0.10	< 0.01	—	—	—	—
Isoeugenol	100.00	sweet spicy clove woody carnation floral	—	—	—	—	—	—	0.49	0.01	—	—	—	—
Hexanal	22.80	fresh green fatty aldehydic grass leafy fruity sweaty	1.71	0.01	0.51	0.01	1.75	0.01	0.48	0.01	0.52	0.03	1.15	0.01
(E)-2-Hexenal	82.00	green banana aldehydic fatty cheesy	10.79	0.09	2.61	0.07	6.84	0.05	5.72	0.09	2.56	0.13	12.86	0.10
2-Pentylfuran	5.80	fruity green earthy beany vegetable metallic	0.46	< 0.01	—	—	—	—	0.85	0.01	0.71	0.04	0.44	< 0.01
Octanal	0.80	waxy citrus orange peel green herbal fresh fatty	14.39	0.12	9.89	0.27	14.24	0.10	28.86	0.44	10.80	0.55	10.84	0.08
6-Methylhept-5-en-2-one	68.00	citrus green musty lemongrass apple	0.12	< 0.01	0.10	< 0.01	0.10	< 0.01	0.23	< 0.01	0.17	0.01	0.10	< 0.01
Nonanal	2.80	aldehydic rose fresh orris orange peel fatty peely	21.28	0.17	13.09	0.36	16.85	0.12	36.54	0.56	18.01	0.91	13.00	0.10
(Z)-2-Hexen-1-ol	359.30	green cortex leafy green bean	0.06	< 0.01	0.03	< 0.01	0.05	< 0.01	0.03	< 0.01	—	—	0.02	< 0.01
(E)-2-Octenal	3.00	fresh cucumber green leaf	2.56	0.02	1.41	0.04	2.08	0.02	4.75	0.07	1.56	0.08	1.73	0.01
1-Octen-3-ol	10.00	mushroom earthy green oily fungal	0.97	0.01	0.92	0.03	0.58	< 0.01	0.82	0.01	1.20	0.06	0.65	0.01
Decanoic acid	10000.00	unpleasant rancid sour fatty citrus	—	—	—	—	—	—	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Hexyl acetate	80.00	fruity green apple banana sweet	0.06	< 0.01	—	—	0.09	< 0.01	—	-	0.03	< 0.01	—	—
Furfural	3000.00	sweet woody almond fragrant baked bread	< 0.01	< 0.01	—	—	< 0.01	< 0.01	0.02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	—	—
γ-Nonanolactone	27.00	coconut creamy waxy sweet buttery oily	0.34	< 0.01	0.24	0.01	0.61	< 0.01	0.86	0.01	0.73	0.04	—	—
Octanoic acid	3000.00	fatty waxy rancid oily vegetable cheesy	—	—	—	—	—	—	0.01	< 0.01	0.01	< 0.01	—	—
Nonanoic acid	8800.00	waxy dirty cheese cultured dairy	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	—	—
Hex-2-enal	30.00	sweet almond fruity green leafy apple plum	0.14	< 0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(E,E)-2,4-Heptadienal	15.40	fatty green oily aldehydic vegetable cake cinnamon	0.29	< 0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(2E,4Z)-Deca-2,4-dienal	0.04	fried fatty geranium green waxy	160.50	1.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
β-Cyclocitral	5.00	trose oxide sweet tobacco damascone fruity	2.79	0.02	0.69	0.02	1.26	0.01	1.38	0.02	—	—	1.41	0.01
Dihydro-β-ionone	1.00	woody floral amber	6.03	0.05	—	—	7.68	0.06	—	—	—	—	9.40	0.07
Geranylacetone	60.00	fresh green fruity waxy rose woody	—	—	—	—	0.22	< 0.01	0.48	0.01	0.16	0.01	0.13	< 0.01
β-Ionone	0.007	dry powdery floral woody orris	12315.71	100.00	3038.57	83.30	13791.43	100.00	6561.43	100.00	1575.71	80.02	12828.57	100.
(-)-Limonene	1040.00	terpene pine herbal peppery	0.01	< 0.01	—	—	—	—	—	—	0.01	< 0.01	—	—
γ-Terpinene	1000.00	oily woody terpene lemon/lime tropical herbal	—	—	—	—	—	—	—	—	< 0.01	< 0.01	—	—
Myrtenol	7.00	woody pine balsam sweet mint medical	—	—	—	—	—	—	—	—	1.21	0.06	—	—
(E)-Carveol	250.00	caraway solvent spearmint	—	—	—	—	0.09	< 0.01	0.08	< 0.01	0.30	0.02	—	—
Phytol	640.00	delicate floral balsam powdery waxy	0.11	< 0.01	0.02	< 0.01	0.04	< 0.01	0.17	< 0.01	0.06	< 0.01	—	—
Geraniol	75.00	sweet floral fruity rose waxy citrus	0.12	< 0.01	0.36	0.01	0.16	< 0.01	—	—	—	—	—	—

Compound name	Threshold (μg·kg^{-1})	Odor description	CBFK		KBDH		DEZS		GHCZ		CSGF		LLE	
			OAV	ROAV	OAV	ROAV	OAV	ROAV	OAV	ROAV	OAV	ROAV	OAV	ROAV
(Z)-3-Hexen-1-ol	100.00	fresh green cut grass foliage vegetable herbal oily	—	—	—	—	0.16	< 0.01	0.09	< 0.01	—	—	0.14	< 0.01

“—”表示未检测到；挥发性物质的气味描述参考 Perflavory 数据库(http: //www.perflavory.com/)；以上阈值均以水为介质，来自《水和其他介质中味道阈值汇编》(Van Gemert, 2011); GHCZ 代表骨红垂枝; DEZS 代表多萼朱砂; CBFK 代表重瓣粉口; KBDH 代表扣瓣大红; CSGF 代表蔡山宫粉; LLE 代表六绿萼。

“—”indicates not identified; Odor descriptions of volatile compounds were referenced against the Perflavory database(http://www.perflavory.com/); All reported thresholds were determined using water as the medium and are sourced from the Compilation of Taste Threshold Values in Water and Other Media(Van Gemert, 2011); GHCZ: *P.* ‘Guhong Chuizhi’; DEZS: *P.* ‘Duo E Zhusha’; CBFK: *P.* ‘Chongban Fenkou’; KBDH: *P.* ‘Kouban Dahong’; CSGF: *P.* ‘Caishan Gongfen’; LLE: *P.* ‘Liu Lv’e’.

2.5 基于香气物质 OAV 值的聚类分析

为进一步探究 6 个品种在香气活性物质上的关联，基于 OAV>1 的香气物质的 OAV 值进行层次聚类分析，结果显示 6 个梅花品种分为两大类(图 5)。第一类包括蔡山宫粉、扣瓣大红和骨红垂枝，三者在多个高 OAV 香气物质上的表达趋势一致。其中，扣瓣大红与骨红垂枝首先聚为一类，表明二者香气轮廓最为接近。蔡山宫粉随后与该分支聚合，但在具体成分上存在差异：桃金娘醇的 OAV 值高于扣瓣大红与骨红垂枝，而肉桂醇的 OAV 值则相对较低。第二类包括重瓣粉口、六绿萼和多萼朱砂，三者聚为另一独立分支。该类品种中 β-紫罗酮的 OAV 值均显著高于其他成分，表明该物质在这些品种中均具有极高的香气贡献。其中，六绿萼与多萼朱砂距离最近，香气组成最为相似；重瓣粉口随后与该分支聚合，但其 2E,4Z-癸二烯醛的 OAV 值显著高于六绿萼和多萼朱砂，显示出品种间香气的细微差异。

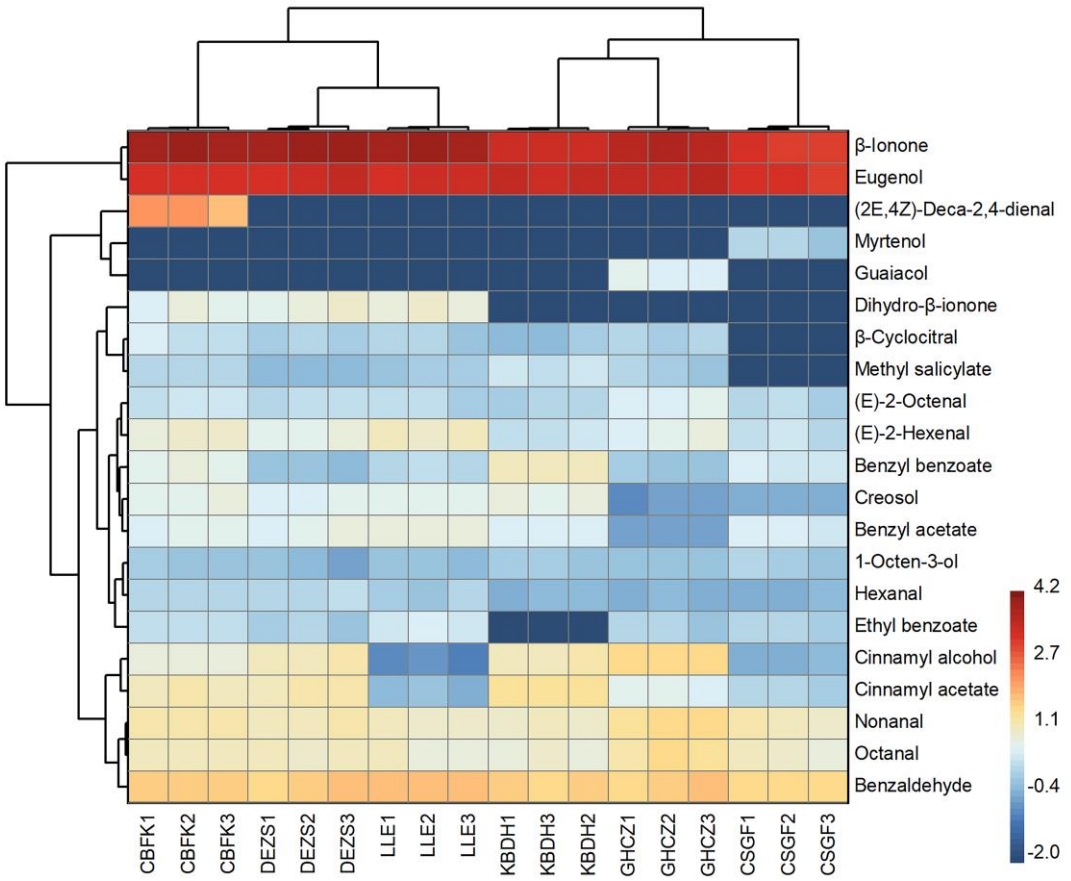


图 5 6 个梅花品种中 OAV > 1 的挥发物聚类的热图和品种的层次聚类分析

热图的颜色从深红色(值 4.2)到深蓝色(值–2.0)。每个数据至少有 3 个重复。花香挥发物的释放量利用 log10 进行归一化。CSGF 代表蔡山宫粉; KBDH 代表扣瓣大红; GHCZ 代表骨红垂枝; CBFK 代表重瓣粉口; LLE 代表六绿萼; DEZS 代表多萼朱砂。

Figure 5　Heatmap of OAV>1 VOCs and hierarchical cluster analysis of six *P. mume* cultivars

The color of the heatmap ranges from deep red (value, 4.2) to deep blue (value, –2.0). All data represent at least three biological replicates. Floral volatile emission values were normalized by log10 transformation. CSGF: *P.* 'Caishan Gongfen'; KBDH: *P.* 'Kouban Dahong'; GHCZ: *P.* 'Guhong Chuizhi'; CBFK: *P.* 'Chongban Fenkou'; LLE: *P.* 'Liu Lv'e'; DEZS: *P.* 'Duo E Zhusha'.

3　讨论

3.1　ATD-SBSE-GC×GC-TOF MS 技术显著提高梅花花香挥发物检测效率

多年来，梅花挥发性成分的检测技术不断进步，鉴定出的物质种类与数量也日益丰富。早期，金荷仙等(2005)采用 TCT–GC–MS 技术从南京晚粉中检测到 37 种成分。随后，Zhang 等(2019)通过 HS–SPME–GC–MS 技术，在 8 个梅花品种中检出 31 种挥发性成分，包括 17 种苯丙素类化合物、10 种脂肪酸衍生物和 4 种萜类化合物。本研究则运用 ATD–SBSE–GC×GC–TOF MS 技术分析了 6 个梅花品种的花香成分，共鉴定出 70 种挥发性成分，包括苯环/苯丙素类 24 种、脂肪酸衍生物 27 种、萜烯类 16 种，以及芳香族羧酸衍生物、醇类和杂环类化合物各 1 种。在数量和结构多样性上，本研究的检出物质均显著超过以往报道。一方面归因于 ATD–SBSE–GC×GC–TOF MS 技术的优势: SBSE 相比 SPME 具有更高的萃取回收率(侯英等, 2006; 陈林利等, 2011)，可有效富集低含量挥发性成分; GC×GC–TOF MS 的二维正交分离系统与高灵敏度检测能力(许国旺等, 2001; 陈然然等, 2018)，能分离传统 GC–MS 难以分辨的共流峰，如本研究中不仅检测到了丁香酚和异丁子香酚，还检测到了之前在梅花中未曾检测到的邻丁子香酚(安阳, 2016)。此外，采样方法的差异亦对挥发性物质的构成产生影响。本研究采用液氮研磨采样，通过破坏细胞结构以释放胞内储存态成分，从而更全面地反映梅花的化学组成潜力; 而顶空采样主要捕获自然释放态成分。这一方法学差异可能导致本研究中苯甲醛的相对含量显著偏高，占苯丙素类的 40%–60%，与文献中自然挥发状态下乙酸苄酯占主导的报道有所不同(郝瑞杰等, 2014)。通过与杨钰等(2024)对近缘品种的比较发现，本研究在'六绿萼'中额外检出多种脂肪酸衍生物与萜烯类成分。2,3-二氢苯并呋喃、邻丁子香酚等新检出成分在本研究的多个品种中普遍存在，进一步证实技术手段的进步是物质检出数量增加的核心原因，而非品种特异性差异所致。

3.2　基于多变量的梅花香气活性物质的识别与分析

区别于传统仅依赖含量或单变量分析的思路，本研究依次采用多变量统计筛选、感官导向量化和层次聚类验证三种方法进行数据分析。首先，通过 PCA 和 OPLS-DA 从 70 种挥发性成分中筛选出 11 种主要成分及 10 种 VIP>1 的关键差异成分，以避免单一含量排序的随意性。相比 PLS-DA, OPLS-DA 能够将预测变异与正交变异分离，模型解释性更强，且在处理类别内变异不均时表现更优(Bylesjö et al., 2007)。然而，香气特征不仅取决于化合物含量，还与其香气阈值密切相关。例如，在茶树和橘红花品种中，基于 OAV 和 ROAV 的分析成功区分了遗传背景相近的品种(张韵等, 2020; 杨洁慧等, 2024)。为此，本研究进一步引入 OAV 和 ROAV，将化合物含量转化为感官贡献度，从而识别出丁香酚、β-紫罗酮等对梅花香气贡献较大的关键活性物质。最后，基于上述筛选出的关键成分及其感官贡献度，通过层次聚类分析验证了不同品种间香气特征的分类趋势。

3.3　苯丙素类化合物是梅花香气的主体成分与品种间差异的物质基础

苯丙素类化合物在植物界广泛分布，通常与花香释放、防御反应及生态适应等生理生态功能密切相关，其在不同植物品种间的差异分布常被视为进化或生态适应策略的体现(Lü et al., 2024)。在梅花香气研究中，该类化合物的核心作用尤为突出。已有研究证实，梅花香气中的关键成分多源于此类化合物: Li 等(2023)筛选出的品种间香气差异成分，如苯甲醛、丁

香酚、反式肉桂醇等, 主要属于苯丙素类; Wang 等(2021)进一步指出, 苯甲醛、苯甲酸甲酯、丁香酚等苯丙素类成分在 6 个梅花品种中相对含量均高于 1%, 不仅是主要的挥发性代谢产物, 更是关键的鉴别化合物。本研究结果为此提供了更系统的证据: 在所有检测品种中, 苯环/苯丙素类化合物的相对含量均占据绝对主导地位(95.73%–98.42%), 印证了该类成分在梅花香气构成中的高度保守性(杨钰等,2024)。此外, OPLS–DA 模型筛选出的 10 种 VIP>1 的差异化合物(如苯甲醛、丁香酚、苯甲酸苄酯等)也绝大多数属于苯丙素类, 进一步表明该类物质不仅是梅花香气的主体成分, 更是品种间香气差异的物质基础。

3.4 新鉴定香气物质的感官贡献及潜在生理功能

前人研究已初步筛选出不同梅花香型的潜在标志物。Wang 等(2021)发现(E)-肉桂醛、水杨酸甲酯等分别与浓香型、淡香型相关; Li 等 (2023)基于 OAV 分析明确了苯甲醛、丁香酚、4-烯丙基苯酚等 9 种化合物在 6 个品种中的差异贡献; Zhao 等(2025)则通过感官组学证实苯甲醇、丁香酚和乙酸苄酯是甜香型梅花的关键特征物质。在上述研究基础上, 本研究发现苯甲酸苄酯、乙酸肉桂酯和肉桂醇在赋予不同梅花香气特征方面也具有较大的贡献, 并首次在梅花中鉴定出 β-紫罗兰醇、2,3-二氢苯并呋喃及二氢茉莉酮酸甲酯等成分(Wang et al, 2021; Li et al, 2023; Zhao et al, 2025)。香气贡献方面, β-紫罗兰醇作为一种具有典型紫罗兰花香的低阈值芳香醇, 在骨红垂枝与六绿萼两个品种中的相对含量为 21.35–33.15 μg·kg^{-1}, 推测其对增强梅花“甜香”与“花香”的感知强度具有重要作用。在生理功能方面, 2,3-二氢苯并呋喃作为一类重要的杂环结构单元, 广泛存在于多种具有生物活性的天然产物与药物分子中(Bertolini et al., 2010)。例如, 从君子科植物锥果木(*Conocarpus erectus*)中提取的该类化合物已报道具有杀虫、抗真菌和抗锥体虫等活性(张颜萍等, 2019)。本研究的 4 个梅花品种中均检测到该成分, 为阐释梅花传统药用价值提供了潜在物质基础。二氢茉莉酮酸甲酯是茉莉酸甲酯的氢化衍生物, 茉莉酸甲酯可作为内源信号分子激发植物防御基因表达, 诱导防御物质合成, 进而增强果蔬的抗冷性与抗病性(闫媛媛等, 2015), 其可能在一定程度继承其前体物质的信号功能, 参与调控梅花扣瓣大红的抗寒与抗病生理过程。

3.5 研究局限与未来展望

本研究仍存在以下局限性: 采样时间仅覆盖盛花期上午时段, 后续可通过在不同花期及一日内多个时间点取样, 进一步解析香气释放的昼夜节律及不同花期的动态变化。其次, ATD-SBSE-GC×GC-TOF MS 技术具有高灵敏度, 其质量扫描范围为 50–500 amu, 适用于常见植物挥发性物质的检测, 但对热极不稳定化合物可能存在热脱附损失, 可通过优化热脱附条件来降低此类损失。此外, 虽在同一地点采样, 但未系统分析光照、温湿度等因子对香气释放的调控, 也未结合分子标记解析遗传背景与香气成分的关联。后续研究可通过人工气候室结合多环境试验解析环境因子的调控作用; 构建核心种质资源库, 利用 GWAS 或 QTL 定位挖掘关键香气成分的候选基因; 整合环境因子与分子标记数据, 为分子育种提供依据。

作者贡献声明

李锦红: 完成实验、分析数据并撰写论文; 关佳璐: 分析数据、撰写与修改论文; 李想和李佳洽: 修改论文; 张盛威: 绘制图片及修改论文。张腾旬: 实验总体构思, 提供技术支持, 指导数据分析并修改论文。所有作者均已阅读并同意论文的出版版本。

参考文献

An Y (2016). Cloning and functional analysis of the eugenol synthase gene from *Prunus mume*. *Beijing Forestry University* pp. 1-68. (in Chinese)

安阳 (2016). 梅花丁子香酚合酶基因的克隆及功能分析. 硕士论文. 北京: 北京林业大学 pp. 1-68.

Bertolini F, Pineschi M (2010). ChemInform abstract: recent progress in the synthesis of 2,3-dihydrobenzofurans. *Organic Preparations and Procedures International* **41**(5), 385-418.

Bylesjö M, Rantalainen M, Cloarec O, Nicholson JK, Holmes E, Trygg J (2007). OPLS discriminant analysis: combining the strengths of PLS-DA and SIMCA. *Journal of Chemometrics* **20**(8-10), 341–351.

Chen FX, Qiu WX, Chen LW, Li DS, Qiao Y, Wu WJ, Xiong GQ, Wang L, Ding AZ, Li X, Shi L (2023). Formation of volatile flavor compounds and lipid oxidation in dry-cured Wuchang fish: a comparison between traditional sun-drying and shade-drying methods. *Science and Technology of Food Industry* **44**(14), 36–45. (in Chinese)

陈方雪，邱文兴，谌玲薇，李冬生，乔宇，吴文锦，熊光权，汪兰，丁安子，李新，石柳 (2023). 传统日晒与阴干干腌武昌鱼挥发性风味物质的形成及脂肪氧化的变化. 食品工业科技 **44**(14), 36–45.

Chen LL, Huang XJ, Yuan DX (2011). Review of stir bar sorptive extraction. *Chinese Journal of Chromatography* **29**(5), 375–381. (in Chinese)

陈林利，黄晓佳，袁东星 (2011). 搅拌棒固相萃取的研究进展. 色谱 **29**(5), 375–381.

Chen RR, Wang X, Long CS (2018). A review on the application of one-dimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry. *Shandong Chemical Industry* **47**(22), 39–43. (in Chinese)

陈然然，王辛，龙成生 (2018). 一维及全二维气-质联用技术的应用研究综述. 山东化工 47(22), 39–43.

Chen RD, Bao MZ, Zhang QX (2017). International Mei (*Prunus mume*) cultivar registration over 19 years: achievements and prospects. *Journal of Beijing Forestry University* **39**(S1), 1–4. (in Chinese)

陈瑞丹，包满珠，张启翔 (2017). 国际梅品种登录工作 19 年——业绩与前景. 北京林业大学学报 **39**(S1), 1–4.

Chen YZ, Kong E, Lu XK, Wang YG, Dong B, Zhao HB (2024). Effects and evaluation of different drying methods on the quality of Mei flowers. *Journal of Zhejiang A&F University* **41**(6), 1261–1273. (in Chinese)

陈樱之，孔恩，卢心可，王艺光，董彬，赵宏波 (2024). 不同干燥方法对梅花品质的影响及评价. 浙江农林大学学报 **41**(6), 1261–1273.

Dudareva N, Klempien A, Muhlemann J K, Kaplan I (2013). Biosynthesis, function and metabolic engineering of plant volatile organic compounds. *The New phytologist* **198**(1), 16–32.

Guo XY, Schwab W, Ho C-T, Song CK, Wan XC (2022). Characterization of the aroma profiles of oolong tea made from three tea cultivars by both GC–MS and GC-IMS. *Food Chemistry* **376**, 131933–131933.

Hao RJ, Zhang QX, Yang WR, Wang J, Pan HT, Cheng TR (2014). Study on the difference in characteristic scent between Prunus mume and its interspecific hybrids, *Molecules* **28**(5), 808-816. (in Chinese)

郝瑞杰，张启翔，杨炜茹，王佳，潘会堂，程堂仁 (2014). 梅花与远缘子代特征花香成分差异原因分析. 核农学报, **28**(5), 808-816.

Hou Y, Yang L, Wang BX, Xu JC, Yang Y, Yang Y, Cao QE, Xie XG (2006). Analysis of chemical components in tobacco flavor by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Chinese Journal of Chromatography* (6), 601–605. (in Chinese)

侯英，杨蕾，王保兴，徐济仓，杨勇，杨燕，曹秋娥，谢小光 (2006). 应用搅拌棒吸附萃取–热脱附–气相色谱–质谱分析烟用香料的化学成分. 色谱 (6), 601–605.

Hou YX, Zhang L, Lü MW, Wu YX, Wang LS, Zhang XQ, Li SS (2023). Analysis of volatile components from the petal of intersectional hybrids of Paeonia. *Acta Horticulturae Sinica* **50**(4), 842–852. (in Chinese)

侯异璇，张玲，吕梦雯，武耀星，王亮生，张秀卿，李珊珊 (2023). 芍药属组间杂种花香成分分析. 园艺学报 **50**(4), 842–852.

Jin HX, Chen JY, Jin YJ (2005). Comparison of different cultivars of Prunus mume's major gas ingredients. *Acta Horticulturae Sinica* **32**(6), 1139–1139. (in Chinese)

金荷仙，陈俊愉，金幼菊 (2005). 南京不同类型梅花品种香气成分的比较研究. 园艺学报 **32**(6), 1139–1139.

Li CB, Xin M, Li L, He XM, Yi P, Tang YY, Li JM, Zheng FJ, Liu GM, Sheng JF, Li ZC, Sun J (2021). Characterization of the aromatic profile of purple passion fruit (Passiflora edulis Sims) during ripening by HS-SPME-GC/MS and RNA sequencing. *Food Chemistry* **355**,129685–129685.

Li TG, Zhao X, Cao XL (2023) Volatile metabolome and aroma differences of six cultivars of *Prunus mume* blossoms. *Plants* **12**(2), 308–308.

Liu DY, Zhou GH, Xu XL (2008). “ROAV”method: a novel method for determining key flavor compounds in foods. *Food Science* (7), 370–374. (in Chinese)

刘登勇，周光宏，徐幸莲 (2008). 确定食品关键风味化合物的一种新方法: “ROAV”法. 食品科学 (7), 370–374.

Lü MW, Zhang L, Wang YZ, Ma LL, Yang Y, Zhou X, Wang LS, Yu XN, Li SS (2024). Floral volatile benzenoids/phenylpropanoids: biosynthetic pathway, regulation and ecological value. *Horticulture research* **11**(10), uhae220.

Luo JH, Long Y, Wang XJ, Cai K, Lin YH, Zhao RJ, Sun ZC, Cao JX (2025). Analysis of flavour components of honey-sweet aroma characteristics of Guizhou Tobacco based on aroma intensity and activity value. *Journal of Instrumental Analysis* **44**(6), 1055–1065. (in Chinese)

罗俊华，龙勇，汪雪娇，蔡凯，林叶春，赵瑞娟，孙振春，曹建新 (2025). 基于香气强度和活度值的贵州烟叶蜜甜香特征风味成分分析. 分析测试学报 **44**(6), 1055–1065.

Muhlemann J K, Klempien A, Dudareva N (2014). Floral volatiles: from biosynthesis to function. *Plant, cell & environment* **37**(8), 1936–1949.

Qiang WY, Meng QR, Zhang ZG, Gao WJ (2023). Analysis of petal volatile components among different hemerocallis cultivars based on HS-SPME-GC-MS. *Acta Horticulturae Sinica* **50**(1), 116-130. (in Chinese)

强文彦，孟庆然，张志国，高文杰 (2023). 萱草不同品种花瓣挥发性物质的 HS–SPME–GC–MS 分析. 园艺学报 **50**(1), 116-130.

Schmidt SA, Mesfin EY, Weeraddana CDS, Paulina DLMA, Costamagna AC, Harynuk JJ (2024). Analysis of in vivo plant volatiles using active sampling and TD-GC×GC-TOFMS. *Metabolites* **14**(11), 623-623.

Sun JM, Li XY, Zhu Y, Lou Q, Chen HW (2025). GC–IMS analysis of volatile components in flowers of different bearded iris (Iris×barbata) cultivars. *Acta Horticulturae Sinica* **52**(6), 1619–1632. (in Chinese)

孙俊明，李晓云，朱莹，娄倩，陈红武 (2025). 不同品种有髯鸢尾(Iris×barbata)花挥发性成分的 GC–IMS 分析. 园艺学报 **52**(6), 1619–1632.

Van Gemert LJ (2011). Compilations of odour threshold values in air, water and other media.

Veronika G, Peter S (2007). Characterization of the key aroma compounds in apricots (Prunus armeniaca) by application of the molecular sensory science concept. *Journal of agricultural and food chemistry* **55**(13), 5221–5228.

Wang CY, Chen RD, Yang NQ, Chen JY (2012). Research on classical Mei gardens and Mei culture in China. *Journal of Beijing Forestry University* (S1), 143–147. (in Chinese)

王彩云，陈瑞丹，杨乃琴，陈俊愉 (2012). 我国古典梅花名园与梅文化研究. 北京林业大学学报 (S1),

143–147.

Wang XQ, Wu YY, Zhu HH, Zhang HY, Xu J, Fu Q, Bao MZ, Zhang J (2021). Headspace volatiles and endogenous extracts of Prunus mume cultivars with different aroma types. *Molecules* **26**(23), 7256–7256.

Wang ZY, Ma GX, Gao XY, He ZX, Zhang KL (2024). Research progress on adsorbent-based headspace extraction technology. *Chemical Reagents* **46**(11), 1-9. (in Chinese)
王子宜，马国秀，高新月，何志兴，张克龙. (2024). 基于吸附剂的顶空萃取技术研究进展. 化学试剂 **46**(11), 1-9.

Xu GW, Ye F, Kong HW, Lu X, Zhao XJ (2001). Comprehensive two-dimensional gas chromatography and its advances. *Chinese Journal of Chromatography* (2), 132–136. (in Chinese)
许国旺，叶芬，孔宏伟，路鑫，赵欣捷 (2001). 全二维气相色谱技术及其进展. 色谱 (2), 132–136.

Yang JH, Du JL, Li JW, Ni C, Liu WQ, Chen YQ, Zhan RT, Yan Ping (2024). Analysis of volatile components in different cultivars of Citrus aurantium'Juhong' by HS-GC-MS combined with ROAV. *Modern Chinese Medicine* **26**(4), 616–624. (in Chinese)
杨洁慧，杜佳林，李静文，倪晨，刘伟琼，陈泳琪，詹若挺，严萍 (2024). HS-GC-MS 结合 ROAV 分析不同品种橘红花挥发性成分. 中国现代中药 **26**(4), 616–624.

Yuan JL, Jin XL, Zhang Z, Xiao YJ, Yu QX, Hu XX (2023). Volatility components of michelia crassipes tepals at different flowering stages. *Acta Horticulturae Sinica* **50**(5), 1095-1109. (in Chinese)
袁婕俐，金晓玲，张峥，肖玉洁，余秋岫，胡筱璇 (2023). 紫花含笑不同开花时期花被片的挥发性成分分析. 园艺学报 **50**(5), 1095-1109.

Yan YY, Hu WZ, Jiang AL, Mu SY, Feng K (2015). Signaling molecular function of methyl jasmonate and its research progress in application of fresh-cut fruits and vegetables.*Science and Technology of Food Industry* **36**(02), 384-387+391. (in Chinese)
闫媛媛，胡文忠，姜爱丽，穆师洋，冯可 (2015). 茉莉酸甲酯的信号分子作用及其在鲜切果蔬中应用的研究进展. 食品工业科技 **36**(2), 384-387+391.

Yang Y, Wang YG, Dong B, Xiao Z, Zhao HB (2024). Identification and analysis of floral scent compounds of Prunus mume cultivars. *Journal of Zhejiang A&F University* **41**(2), 262–274. (in Chinese)
杨钰，王艺光，董彬，肖政，赵宏波 (2024). 不同梅花品种花香成分鉴定与分析. 浙江农林大学学报 **41**(2), 262–274.

Zhang J, Li YQ, Shan XT, Wang L, Gao X (2024). The biosynthesis and regulation of floral volatile organic compounds and pigments in Freesia hybrida. *Journal of Plant Genetic Resources* **25**(5), 679–694. (in Chinese)
张佳，李月庆，单晓彤，王丽，高翔 (2024). 香雪兰花色花香物质合成和调控研究进展. 植物遗传资源学报 **25**(5), 679–694.

Zhang TX, Bao F, Yang YJ, Hu L, Ding AQ, Ding AQ, Wang J, Cheng TR, Zhang QX (2019). A comparative analysis of floral scent compounds in intraspecific cultivars of *Prunus mume* with different corolla colours. *Molecules* **25**(1), 145.

Zhang YP, You Y, Chen XM, Yuan WC (2019). Construction of dihydrobenzofuran derivatives via [4+1] cycloaddition reaction of 2-hydroxy-β-nitrostyrene with sulfur ylides. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry* **27**(8), 589-593. (in Chinese)
张颜萍，游勇，陈欣梦，袁伟成 (2019). 2-羟基-β-硝基苯乙烯与硫叶立德的[4+1]环加成反应构建二氢苯并呋喃类化合物. 合成化学 **27**(8), 589-593.

Zhang Y, Li HH, Zhou SH (2020). Analysis of aroma characteristics in three high-aroma keemun black tea varieties based on odor activity value (OAV). *Food Research and Development* **41**(21), 184–191.

(in Chinese)

张韵，李蕙蕙，周圣弘 (2020). 基于 OAV 对 3 种高香种工夫红茶的香气特征分析. 食品研究与开发 **41**(21), 184–191.

Zhao XY, Yang JJ, Wang YX, Wang XQ, Zhao YT, Hou MY, Zhang HY, Chen JJ, Xu J, Zhang J (2025). Volatile compounds evaluation and characteristic aroma compounds screening in representative germplasm of mei (*Prunus mume*) based on metabolomics and sensomics. *Food Chemistry* **489**, 144994.

Zhao YQ, Zhou SJ, Peng PH, Pan HT, Zhang QX (2011). Analysis of volatile components in different types of Mei cultivars and the related species Prunus davidiana. *Journal of Anhui Agricultural Sciences* **39**(26), 16164–16165. (in Chinese)

赵印泉，周斯建，彭培好，潘会堂，张启翔 (2011). 不同类型梅花品种及近缘种山桃挥发性成分分析. 安徽农业科学 **39**(26), 16164–16165.

Zhou S, Zhao LW, Ma TJ, Huang JX (2006). Research progress on solid-phase microextraction (SPME) technology coupled with mass spectrometry. *Modern Scientific Instruments* (3), 14-20. (in Chinese)

周珊，赵立文，马腾蛟，黄骏雄 (2006). 固相微萃取(SPME)技术与质谱技术联用研究进展. 现代科学仪器 (3), 14-20.

Zhou YW, Fan YP (2026). Real-time and efficient detection of specific aroma volatile compounds in plants based on PTR-ToF-MS. *Botanical Journal of the Chinese Academy of Sciences* **61**(1), 90-101. (in Chinese)

周熠玮，范燕萍 (2026). 基于 PTR-ToF-MS 实时高效检测植物特定香气挥发性化合物含量. 植物学报 **61**(1), 90-101.

Analysis and Identification of Floral Volatile Components Among Different *Prunus mume* Cultivars Based on ATD–SBSE–GC×GC–TOF MS

Jinhong Li, Jialu Guan, Xiang Li, Shengwei Zhang, Jiahui Li, Tengxun Zhang*

(College of Landscape Architecture and Art, Northwest A & F University, Yangling, 712100, China)

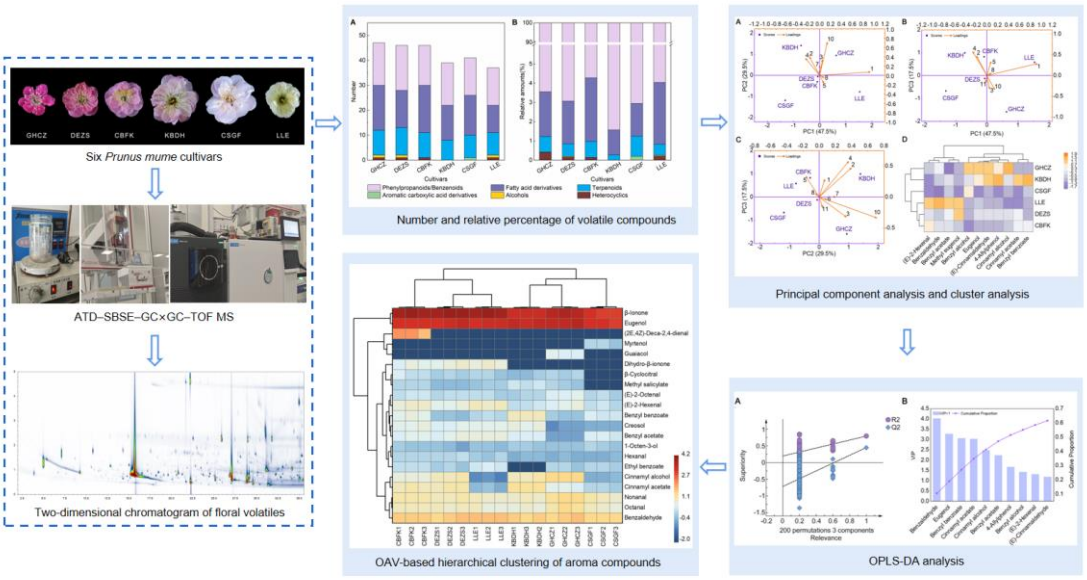
INTRODUCTION: *Prunus mume*, a traditional famous flower in China, boasts diverse cultivars and extensive applications, and has emerged as a model plant for investigating the synthesis and emission of benzene ring-containing compounds. However, the differences in floral scent diversity across *P. mume* cultivars have not been systematically clarified.

RATIONALE: This study employed automated thermal desorption–stir bar sorptive extraction–comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry (ATD–SBSE–GC×GC–TOF MS) to analyze the volatile organic compounds (VOCs) of six flowering *P. mume* cultivars at full-bloom stage.This not only provides a novel analytical method, but also is expected to offer valuable references for floral scent breeding and the expansion of commercial products derived from *P. mume* floral fragrance.

RESULTS: A total of 70 volatile compounds were identified, encompassing 24 phenylpropanoids/benzenoids, 27 fatty acid derivatives, 16 terpenoids, one aromatic carboxylic acid derivative, one alcohol, and one heterocyclic compound. Among them, β-ionol, 2,3-dihydrobenzofuran, and methyl dihydrojasmonate were reported in *P. mume* for the first time. Phenylpropanoids/benzenoids compounds dominated absolutely in terms of relative content across all tested cultivars. Principal component analysis (PCA) was performed based on the relative contents of volatile components to achieve preliminary clustering of the six cultivars. Ten key differential components with variable importance in the projection (VIP) values greater than 1, such as benzyl benzoate and benzaldehyde, were screened out through orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA). Combined with odor activity value (OAV) and relative odor activity value (ROAV), characteristic substances contributing greatly to floral fragrance, including eugenol, β-ionone, benzaldehyde, and 2E,4Z-decadienal, were further identified. Based on the clustering analysis of aroma substances with OAV > 1, the six cultivars were divided into two groups with similar aroma characteristics: the first group contained ‘Caishan Gongfen’, ‘Kouban Dahong’ and ‘Guhong Chuizhi’, while the second group consisted of ‘Chongban Fenkou’, ‘Liu Lve’ and ‘Duo E Zhusha’.

CONCLUSION: This study systematically screened the characteristic aroma compounds of different *P. mume* cultivars, providing a high-sensitivity and high-resolution method for floral scent profiling of *P. mume* and offering a basis for developing commercial products with distinctive fragrance characteristics.

Key words *Prunus mume*, floral aroma, volatile components, ATD–SBSE–GC×GC–TOF MS



Analysis and Identification of Floral Volatile Components Among Different *Prunus mume* Cultivars. Using ATD-SBSE-GC×GC-TOF MS, 70 volatiles were identified from six *P. mume* cultivars. PCA achieved preliminary clustering, and OPLS-DA screened 10 key differential compounds. Based on odor activity values, eugenol and β-ionone provide distinct spicy and sweet notes to *P. mume* flowers and reveal cultivar-specific aroma modifiers. The six cultivars thus form two groups with similar aroma profiles.

补充材料:

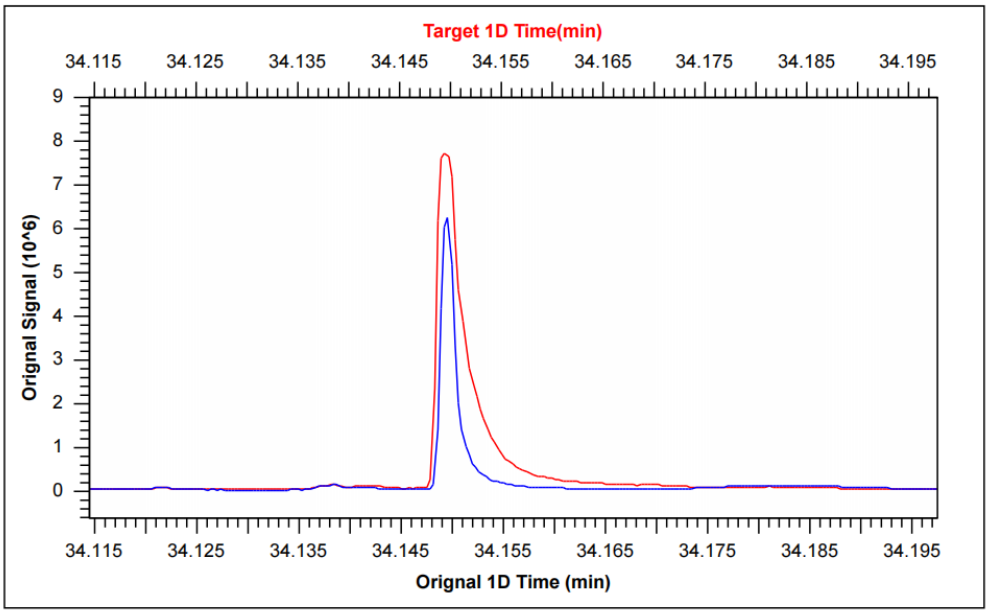


图 S1 苯甲酸苄酯标准品与扣瓣大红梅花中苯甲酸苄酯的一维色谱对比图
红色为苯甲酸苄酯标准品; 蓝色为扣瓣大红梅花中的苯甲酸苄酯。

Figure S1 Comparison of one-dimensional chromatograms of benzyl benzoate between the reference standard and *P.* 'Kouban Dahong'
Red: benzyl benzoate reference standard; Blue: benzyl benzoate from *P.* 'Kouban Dahong'.