

# 柑橘果实萜烯类挥发性物质研究进展

## Progress on terpenoid volatiles in citrus fruits

冯桂蓉<sup>1,2</sup> 谢姣<sup>1</sup> 邓丽莉<sup>1</sup> 曾凯芳<sup>1</sup> 姚世响<sup>1</sup>

FENG Gui-rong<sup>1,2</sup> XIE Jiao<sup>1</sup> DENG Li-li<sup>1</sup> ZENG Kai-fang<sup>1</sup> YAO Shi-xiang<sup>1</sup>

(1. 西南大学食品科学学院, 重庆 400715; 2. 西南大学国家级食品科学与工程实验教学示范中心, 重庆 400715)

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. National Food Science and Engineering Experimental Teaching Center, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**摘要:** 萜烯类化合物是柑橘果实挥发性物质的主要类型。文章从物质组成、合成途径、采前因素、采后因素四方面综述柑橘果实萜烯类挥发性物质的研究现状,并展望其今后的研究方向,以期对该领域的相关研究起推动作用。

**关键词:** 柑橘; 萜烯类; 合成途径; 采前因素; 采后因素

**Abstract:** Terpenoid is the major type of citrus fruit volatiles. The paper reviewed the progress of researches on terpenoid volatiles in citrus fruits including the profiles and biosynthetic pathway of terpenoid volatiles, the effect of preharvest and postharvest factors on the terpenoid volatiles of citrus fruits. In this paper, the future research topic of the relevant area was also proposed, which would be beneficial for the research community.

**Keywords:** citrus fruits; terpenoid volatiles; biosynthetic pathway; preharvest factors; postharvest factors

随着人民生活水平日益提高,老百姓对水果消费的数量呈大幅增长的趋势。柑橘是全世界栽培面积和产量最大的水果,同时也是中国南方地区栽培面积和产量最大的水果,素有“水果之王”的美誉<sup>[1-2]</sup>。果实通常在成熟时期合成并释放大量挥发性物质,这些挥发性物质的组分及含量决定了果实呈现出独特的怡人香气,而果实的香气在很大程度上影响消费者的购买欲望。香气物质能反映果实的风味特征和成熟度,是评价果品食用价值和商品价值的重要指标。研究<sup>[3]</sup>发现柑橘果实的香气物质主要有萜烯类、醛类、醇类、酯

类和酮类等挥发性物质,其中含量最大的一类是萜烯类化合物。近年来,柑橘果实香气物质,尤其是萜烯类挥发性物质已成为学术界的研究热点,研究范围主要涵盖香气物质鉴定、香气物质合成途径、采前和采后因素对香气物质的影响等方面。本文对柑橘果实萜烯类挥发性物质的研究概况进行综合论述,期望对该领域的研究起到积极的推动作用。

### 1 柑橘果实萜烯类物质的种类

#### 1.1 萜烯类化合物

萜烯类化合物是一类以异戊二烯为基本结构单位的天然化合物,迄今已经在植物、微生物、动物和部分海洋生物中发现有超过 2 万种不同结构的萜烯类分子<sup>[4]</sup>。大部分萜烯类化合物存在于植物中<sup>[5]</sup>。这类化合物具有 5 的倍数的碳原子,主要包括单萜( $N=10$ )、倍半萜( $N=15$ )、二萜( $N=20$ )、二倍半萜( $N=25$ )、三萜( $N=30$ )、四萜( $N=40$ )和多萜( $N>40$ )。萜烯类化合物参与脱落酸<sup>[6]</sup>、茉莉素<sup>[7]</sup>和独脚金内酯<sup>[8]</sup>等植物激素的合成,在植物生长发育和抗逆等生物学过程中起重要调节功能。还有部分萜烯类化合物具有挥发性,对植物的香气起重要贡献作用,如薄荷醇、芳樟醇、紫苏醇是植物精油的重要组分,亦常作为挥发性香气物质,应用于化妆品行业<sup>[5]</sup>。

#### 1.2 柑橘萜烯类挥发性物质

柑橘果实中的挥发性成分超过 100 种,含量最多的为萜烯类化合物,是柑橘果实香气的主要贡献分子<sup>[9-10]</sup>。柑橘果实萜烯类化合物主要以单萜烯和倍半萜烯及其衍生物为主,如 *D*-柠檬烯、 $\alpha$ -蒎烯、芳樟醇、香叶烯、4-松油醇、 $\alpha$ -异松油烯等<sup>[11-12]</sup>。蜜橘、甜橙和葡萄柚部分品种的果实挥发性物质中,共鉴定到 43 种自由挥发性物质和 17 种结合挥发性物质,含量最大的一类是萜烯类物质<sup>[11]</sup>。葡萄柚(*Citrus paradisi* Macfadyen forma *Redblush*)和柚子(*Citrus grandis* Osbeck)果皮精油中分别鉴定到 67, 52 种挥发性物质,其中 *D*-柠檬烯含量分别为 91.1%, 94.8%,  $\alpha$ -萜品烯分别占 1.3%, 1.8%<sup>[9]</sup>。4 种柑橘(Powell Navel orange, *Clemenules* manda-

**基金项目:** 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(编号: 31601520); 重庆市社会事业与民生保障科技创新专项项目(编号: cstc2016shms-ztxx80005); 中国博士后科学基金(编号: 2016M592620); 重庆市博士后科研项目特别资助(编号: Xm2016119); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(编号: XDJK2017D123, XDJK2016C060, SWU115083)

**作者简介:** 冯桂蓉,女,西南大学在读本科生。

**通信作者:** 姚世响(1984—),男,西南大学讲师,博士。

E-mail: ysx2015@swu.edu.cn

**收稿日期:** 2017-09-24

rine, Fortune mandarin, Chandler pummelo)果皮中共鉴定到100多种挥发性物质,其中17种单萜烯类物质和5种倍半萜烯类物质占挥发性物质的大部分含量<sup>[11]</sup>。本课题组<sup>[13]</sup>前期曾对椪柑、脐橙和锦橙果皮挥发性物质进行了分析,发现萜烯类物质中的D-柠檬烯、 $\beta$ -月桂烯、 $\alpha$ -蒎烯、芳樟醇、桉烯、香叶醛、顺式- $\beta$ -罗勒烯是主要成分。莽山野柑是一种野生柑橘,其果皮精油主要成分为单萜烯类化合物,其中D-柠檬烯和 $\beta$ -月桂烯分别占挥发性物质总量的85.75%和10.89%<sup>[14]</sup>。

不同柑橘果实所含挥发性物质种类、含量及相互间的比例有差别,特别是一些关键成分,能够影响果实的典型香味<sup>[3, 15]</sup>。柠檬醛与安岳柠檬的特征香气有关<sup>[16]</sup>;金合欢烯、紫苏醛与芦柑的特征香气有关<sup>[17]</sup>;桉烯、3-蒎烯、萜品醇与脐橙的特征香气密切相关<sup>[17-18]</sup>;癸醛、香茅醛、左旋香芹酮、 $\alpha$ -萜品醇与狮头柑特殊香气有关<sup>[17]</sup>;葡萄柚中单萜烯和倍半萜烯类物质是主要的挥发性物质,其中D-柠檬烯、石竹烯、 $\alpha$ -蛇麻烯、 $\beta$ -芳樟醇与特征香气密切相关<sup>[19]</sup>。

## 2 萜烯类挥发性物质的合成途径

虽然萜烯类化合物的基本结构是异戊二烯,但大多数萜烯类化合物并不以异戊二烯为起始物合成<sup>[20]</sup>。植物萜烯类化合物有2种合成途径:甲羟戊酸(mevalonate pathway, MVA)途径和2-C-甲基-D-赤藓糖醇-4-磷酸(methyl-

erythritol-4-phosphate pathway, MEP)途径<sup>[4]</sup>。MVA途径和MEP途径的差别主要体现在:合成原料、合成产物和反应的位置(见图1)。MVA途径以乙酰辅酶A为原料,生成产物主要是倍半萜和三萜,反应主要发生在细胞质,部分发生在内质网和过氧化物酶体。MEP途径以丙酮酸和3-磷酸甘油醛为原料,生成产物主要有半萜、单萜、二萜、四萜和多萜,反应主要发生在质体。

### 2.1 甲羟戊酸(MVA)途径

丙酮酸脱羧酶(pyruvate decarboxylase, PDC)于线粒体中将丙酮酸氧化脱羧生成乙酰辅酶A,然后转运至细胞质。乙酰辅酶A由乙酰辅酶A转移酶(acetoacetyl-CoA thiolase, AACT)催化生成乙酰乙酰辅酶A,然后在3-羟基-3-甲基戊二酰辅酶A合酶(3-hydroxy-3-methylglutaryl-CoA synthase, HMGS)催化下生成3-羟基-3-甲基戊二酰辅酶A(HMG-CoA)。HMG-CoA由定位于内质网的HMG-CoA还原酶(3-hydroxy-3-methylglutaryl-CoA reductase, HMGR)还原成甲羟戊酸(MVA)。随后,MVA转运至过氧化物酶体经过一系列催化生成尼基焦磷酸(farnesyl pyrophosphate, FPP)。MVA首先由甲羟戊酸激酶(mevalonate kinase, MVK)催化生成5-磷酸甲羟戊酸<sup>[20]</sup>,由磷酸甲羟戊酸激酶(5-phosphomevalonate kinase, PMK)催化生成5-二磷酸甲羟戊酸

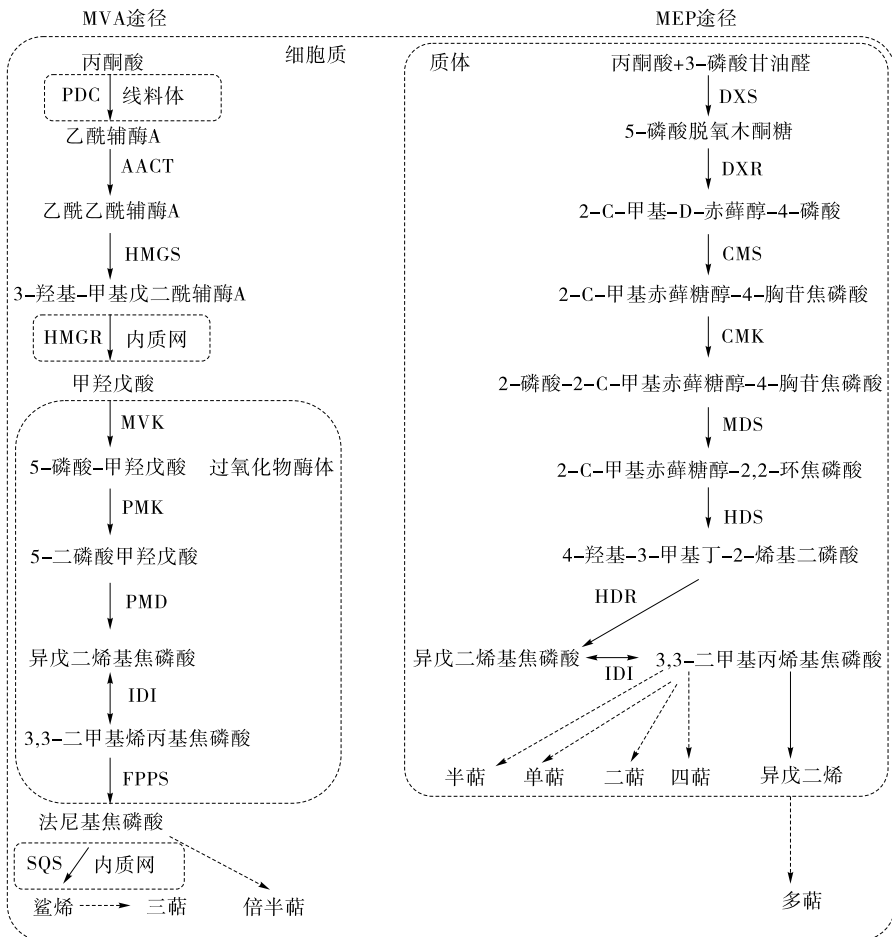


图1 植物萜烯类化合物合成途径

Figure 1 Terpenoids biosynthesis pathway in plants

戊酸<sup>[21]</sup>;5-二磷酸甲羟戊酸由焦磷酸甲羟戊酸脱羧酶(5-diphosphomevalonate decarboxylase, PMD)催化生成异戊二烯基焦磷酸<sup>[22]</sup>;异戊烯基焦磷酸异构酶(isopentenyl diphosphate isomerase, IDI)催化异戊二烯基二磷酸生成 3,3-二甲基丙烯基焦磷酸<sup>[23]</sup>,法尼基焦磷酸合酶(farnesyl pyrophosphate synthase, FPPS)催化后者最终生成法尼基焦磷酸(FPP)<sup>[24]</sup>。FPP 的一种去向是经多步反应,最终生成倍半萜<sup>[24]</sup>;FPP 的另一种去向是由位于内质网的鲨烯合酶(squalene synthase, SQS)催化合成鲨烯,再经过一系列反应,最终生成三萜类化合物<sup>[25]</sup>。

### 2.2 2-C-甲基-D-赤藓糖醇-4-磷酸(MEP)途径

MEP 途径主要发生在质体中<sup>[20]</sup>。第一步反应是丙酮酸和 3-磷酸甘油醛在限速酶——1-脱氧-D-木酮糖-5-磷酸合成酶(1-deoxy-D-xylulose 5-phosphate synthase, DXS)的催化下,生成 5-磷酸-脱氧木酮糖;接着在 1-脱氧-木酮糖-5-磷酸还原异构酶(1-deoxy-D-xylulose 5-phosphate reductoisomerase, DXR)催化下生成 2-C-甲基-D-赤藓糖醇-4-磷酸(2-C-methyl-D-erythritol-4-phosphate, MEP),这一步是限速步骤。MEP 在 4-二磷酸胞苷-2-C-甲基-赤藓糖醇合酶(4-diphosphocytidyl-2-C-methyl-D-erythritol synthase, CMS)的催化下发生环化生成 2-C-甲基赤藓糖醇-4-胞苷焦磷酸;接着发生两步磷酸化反应:在 4-二磷酸胞苷-2-C-甲基赤藓糖醇合酶(4-diphosphocytidyl-2-C-methyl-D-erythritol kinase, CMK)催化下生成 2-磷酸-2-C-甲基赤藓糖醇-4-胞苷焦磷酸,然后在 2-C-甲基赤藓糖醇(2-C-methyl-D-erythritol-2,4-cyclodiphosphate synthase, MDS)作用下生成 2-C-甲基赤藓醇-2,4-环焦磷酸;1-羟基-2-甲基-2-(E)-丁烯基-4-二磷酸合酶(hydroxymethyl 4-diphosphate synthase, HDS)催化 2-C-甲基赤藓醇-2,4-环焦磷酸生成 4-羟基-3-甲基丁-2-烯基二磷酸;最后在羟甲基丁烯基焦磷酸还原酶(hydroxymethylbutenyl pyrophosphate reductase, HDR)催化下生成异戊二烯基焦磷酸;异戊二烯基焦磷酸可以在异戊烯基焦磷酸异构酶(isopentenyl diphosphate isomerase, IDI)催化生成 3,3-二甲基丙烯基焦磷酸<sup>[20]</sup>。3,3-二甲基丙烯基焦磷酸在质体中可进入不同代谢途径,分别合成半萜、单萜、二萜、四萜和异戊二烯;异戊二烯可转运至细胞质后经过多步反应最终生成多萜,详见图 1。

## 3 采前因素对柑橘果实萜烯类挥发性物质含量的影响

柑橘果实的香气形成受多种因子的复杂调控,人们对香气分子的调控机制了解得还较少。一些对香味物质形成规律的研究,发现采前因素与香气形成密切相关。

### 3.1 遗传因素

不同种类的柑橘呈现不同特征的香气,暗示遗传因素调控香气物质的组分和含量。通常所说的柑橘是柑橘属(*Citrus*)的一大类柑橘的泛称,根据亲缘关系可分为四大类:宽皮柑橘(蜜柑、椪柑等)、甜橙、柚类和柠檬<sup>[26-27]</sup>。不同柑橘物种,甚至相同柑橘物种的不同品种,所散发的香气也可能存在差异,也正是这种差异给消费者带来了多元化体验,

最终提供了多样化的消费选择。Zhang Hai-peng 等<sup>[3]</sup>选择了 7 个柑橘物种中的 108 个品种,系统研究果皮和果肉挥发性物质,在果皮和果肉中分别鉴定到 162 和 107 种挥发性物质;萜烯类物质在所有分析的柑橘物种中都是主要的挥发性物质。在不同柑橘的果皮中,萜烯类物质的含量呈现不同的特征:单萜醇在宽皮柑橘中特异性积累;倍半萜醇、单萜醇、单萜醛在克莱门丁橘中特异性积累; $\beta$ -蒎烯、桉烯在 5 种柠檬的 4 种中都有特异性积累;野生或半野生柑橘种质资源中含有比其他种质资源中更高的倍半萜含量。MEP 途径在几乎所有柑橘中都具有优势。对 7 种柑橘的 13 个品种的挥发性物质进行分析,发现挥发性物质组成特征在不同柑橘品种和物种中存在差异<sup>[28]</sup>。对柚类(*Citrus grandis*)2 个品种 PO 51 和 PO 52 的果肉挥发性物质进行分析,发现粉色果肉(PO 52)比白色果肉(PO 51)的挥发性物质含量高,萜烯类物质的含量存在明显差异,这是造成 2 种柚类果实风味差异的重要因素<sup>[29]</sup>。对多个地区栽培的 2 个柚类品种沙田柚和琯溪蜜柚的香气物质进行研究后,发现相对于生长环境,品种是影响挥发性物质差异的主要因素<sup>[30]</sup>。

虽然越来越多的研究揭示不同柑橘果实的挥发性物质组分及含量存在差异,但对其生物学机制的探讨还很少。Xu Ya-ying 等<sup>[31]</sup>发现佛手柑中有一种特异性的倍半萜挥发性物质——双环吉马烯,并成功鉴定到一个编码萜烯合酶的基因 *CmTPS1*,TPS 以法尼基二磷酸为底物,催化生成双环吉马烯。最近对甜橙的研究<sup>[32]</sup>发现其基因组含有 65 个编码 TPS 的基因。在甜橙中成功鉴定了一个编码萜烯合酶的关键基因 *CitTPS16*,负责催化 *E*-香叶醇的合成,还鉴定到其上游的转录因子 *CitERF71*<sup>[33]</sup>。第二代测序技术被应用于柑橘果实香气的研究,成功鉴定了柑橘中与 17 种挥发性成分相关的 41 个 *QTLs*<sup>[34]</sup>。尽管近年有一些对柑橘挥发性物质的深入研究,但对于挥发性物质形成的分子机制还了解甚少。Tieman 等<sup>[35]</sup>对全世界 100 多种番茄进行了系统研究,运用基因组学技术成功揭示了调控不同番茄风味形成的关键基因和通路。运用相似的思路,可以借助于基因组测序技术,解析不同柑橘的挥发性物质形成差异的关键基因和通路,为高品质柑橘品种选育奠定理论基础。

### 3.2 成熟度

果实香气随着果实的成熟而产生,成熟度对香气物质合成具有很大影响。本课题组<sup>[36]</sup>对锦橙的研究发现,挥发性物质随着果实成熟度的增加而发生改变,其中单萜烯类物质的相对含量一直维持在 90%左右,而倍半萜物质的相对含量则呈逐渐升高的趋势。陈杉燕<sup>[37]</sup>对红肉脐橙和华盛顿脐橙在成熟过程中香气物质的变化进行了研究,并对红肉脐橙和华盛顿脐橙的挥发性物质合成基因的表达量进行了分析,结果表明:在红肉脐橙中,果皮 *D*-柠檬烯含量先升高后降低,果肉 *D*-柠檬烯含量则在成熟后期升高;而在华盛顿脐橙中果皮和果肉 *D*-柠檬烯含量均呈先升高后降低的趋势;*D*-柠檬烯合成酶基因 *Csdlims* 表达量在红肉脐橙和华盛顿脐橙成熟过程中,与 *D*-柠檬烯含量的变化趋势几乎一致,表明香气物质合成关键基因的表达与香气物质的含量密切相关。另外,挥发性物质可以和糖苷形成结合态化合物,Gao 等<sup>[38]</sup>

对温州蜜柑的分析,发现糖苷结合态的挥发性物质在成熟过程中呈有规律的变化特征。果实在成熟过程中,香气物质开始逐渐合成,相关的关键基因和相应的调控因子是未来的研究热点和重点。另外,生长环境和栽培措施也可能对柑橘香气物质的形成产生影响。

#### 4 采后贮藏因素对柑橘果实萜烯类挥发性物质的影响

目前对柑橘萜烯类化合物与采前因素关系的研究较多,但对采后贮藏关系的研究相对较少。果品贮藏早期,香气物质可能会一定程度增加,但随着时间的延长,果品香气会变淡,甚至产生异味。贮藏时间和温度对柑橘香气物质有明显影响。Obenland等<sup>[39]</sup>将2种宽皮柑橘W.默科特和Owari分别于0,4,8℃下贮藏6周,发现随着时间的延长,挥发性物质的种类和含量显著降低,其中有13种挥发性物质组分(主要为萜烯类和醛类)显著降低,Owari含量下降达73%。Baldwin等<sup>[40]</sup>将伏令夏橙分别于16,21℃下贮藏56d,结果发现21℃贮藏的柑橘果实挥发性物质含量比16℃贮藏的降低,其中瓦伦西亚烯、 $\alpha$ -萜品醇含量显著降低。宽皮柑橘的贮藏温度通常为5~8℃,将低温耐受型Or和低温敏感型Odem2种宽皮柑橘分别于2,5,8℃下贮藏4周,结果显示Or柑橘在不同温度贮藏后风味没有受影响,而低温敏感型Odem柑橘在低温贮藏时风味显著下降,并且2℃低温贮藏显著影响了萜烯类物质及其衍生物的含量<sup>[41]</sup>。宽皮柑橘在贮藏期容易产生异味,一般认为是无氧呼吸产生的乙醇及其副产物所致<sup>[42]</sup>;最新研究<sup>[43]</sup>表明,这种异味还与包括单萜烯类化合物、倍半萜烯类化合物和醛类在内的挥发性物质含量降低有密切关系。

其它采后因素,如涂膜、乙烯等也会影响柑橘果实香气物质。对伏令夏橙进行涂膜处理,有利于保持其贮藏后的品质和风味,许多挥发性物质组分的含量都普遍较高,如 $\alpha$ -蒎烯<sup>[40]</sup>。另外,打蜡处理会降低Mor柑橘在贮藏后的口感和香气物质,在鉴定的31种挥发性成分中有至少一半化合物的含量在打蜡处理后下降<sup>[44]</sup>。贮藏环境的乙烯会对柑橘品质产生影响,将Afourer柑橘在不同浓度(0.001,0.010,0.100,1.000  $\mu\text{L/L}$ )乙烯下贮藏10周,发现乙烯浓度越低柑橘果实的品质越好,因此在贮藏时要尽可能降低环境中的乙烯浓度<sup>[45]</sup>。另外乙烯处理是一种主要的柑橘褪绿方法<sup>[46]</sup>。脐橙、葡萄柚和温州蜜柑在经过乙烯褪绿处理后,果实挥发性物质受到一定程度影响,感官评定显示温州蜜柑的风味受到显著影响<sup>[47]</sup>。

#### 5 展望

香气是果实的重要品质,其中萜烯类化合物是主要的柑橘香气物质,在近年来受到广泛关注。现有研究揭示了萜烯类挥发性物质在柑橘果实采前和采后的变化规律,但大多数集中在挥发性物质的组分及含量的分析,而且从分子生物学角度对柑橘果实萜烯类化合物开展的研究比较少。今后对柑橘果实萜烯类挥发性物质的研究宜从以下方面开展:① 编码萜烯类挥发性物质合成途径关键酶的基因克隆和功能研究;② 鉴定调控编码萜烯类挥发性物质关键基因的转

录因子;③ 果实成熟过程中萜烯类挥发性物质变化的分子机制;④ 果实在采后贮藏过程中萜烯类挥发性物质变化的分子机制。

#### 参考文献

- [1] XU Qiang, CHEN Ling-ling, RUAN Xiao-an, et al. The draft genome of sweet orange (*Citrus sinensis*) [J]. Nat Genetics, 2013, 45(1): 59-66.
- [2] 王文军, 曾凯芳, 刘晓佳, 等. 不同保鲜剂对柑橘果实贮藏品质的影响[J]. 食品与机械, 2017, 33(4): 110-116.
- [3] ZHANG Hai-peng, XIE Yun-xia, LIU Cui-hua, et al. Comprehensive comparative analysis of volatile compounds in citrus fruits of different species[J]. Food Chemistry, 2017, 230: 316-326.
- [4] MOSES T, POLLIER J, THEVELEIN J M, et al. Bioengineering of plant (tri) terpenoids: from metabolic engineering of plants to synthetic biology in vivo and in vitro[J]. New Phytologist, 2013, 200(1): 27-43.
- [5] DUDAREVA N, KLEMPIEN A, MUHLEMANN J K, et al. Biosynthesis, function and metabolic engineering of plant volatile organic compounds[J]. New Phytologist, 2013, 198(1): 16-32.
- [6] MUNEMASA S, HAUSER F, PARK J, et al. Mechanisms of abscisic acid-mediated control of stomatal aperture[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2015, 28: 154-162.
- [7] WASTERNAK C, HAUSE B. Jasmonates: biosynthesis, perception, signal transduction and action in plant stress response, growth and development[J]. Annals of Botany, 2013, 111(6): 1 021-1 058.
- [8] LUMBA S, HOLBROOK-SMITH D, MCCOURT P. The perception of strigolactones in vascular plants[J]. Nature Chemical Biology, 2017, 13(6): 599-606.
- [9] NJOROGE S M, KOAZE H, KARANJA P N, et al. Volatile constituents of redblush grapefruit (*Citrus paradisi*) and pummelo (*Citrus grandis*) peel essential oils from Kenya[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(25): 9 790-9 794.
- [10] 李松, 吴光斌, 陈发河. 超临界萃取琼溪蜜柚精油工艺优化及组分分析[J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 113-117.
- [11] REN Jing-nan, TAI Ya-nan, DONG Man, et al. Characterisation of free and bound volatile compounds from six different varieties of citrus fruits[J]. Food Chemistry, 2015, 185: 25-32.
- [12] 秦轶, 侯小桢, 章斌, 等. 柠檬精油的化学成分分析及其抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2014, 30(3): 169-173.
- [13] XIE Jiao, DENG Li-li, ZHOU Ya-han, et al. Analysis of changes in volatile constituents and expression of genes involved in terpenoid metabolism in oleocellosis peel[J]. Food Chemistry, 2017, 243: 269-276.
- [14] LIU Cui-hua, CHENG Yun-jiang, ZHANG Hong-yan, et al. Volatile constituents of wild citrus Mangshanyegan (*Citrus nobilis* Lauriro) peel oil [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(10): 2 617-2 628.
- [15] 付复华, 李忠海, 单杨, 等. GC-MS法分析三种柑橘皮精油成分[J]. 食品与机械, 2010, 26(3): 30-34.
- [16] 吴厚玖, 焦必林, 孙志高, 等. 安岳柠檬果实和香精油的理化性状评价[J]. 中国南方果树, 1998(6): 16-17.
- [17] 张涵, 鲁周民, 王锦涛, 等. 4种主要柑橘类香气成分比较[J]. 食品科学, 2017(4): 192-196.

- [18] 陈婷, 王日葵, 陆智明. 柑橘果实采后风味劣变机理的研究进展[J]. 农产品加工: 学刊, 2010(2): 56-59.
- [19] ZHENG Hui-wen, ZHANG Qiu-yun, QUAN Jun-ping, et al. Determination of sugars, organic acids, aroma components, and carotenoids in grapefruit pulps[J]. Food Chemistry, 2016, 205: 112-121.
- [20] NAGEGOWDA D A. Plant volatile terpenoid metabolism: biosynthetic genes, transcriptional regulation and subcellular compartmentation[J]. FEBS Letters, 2010, 584(14): 2 965-2 973.
- [21] PULIDO P, PERELLO C, RODRIGUEZ-CONCEPCION M. New insights into plant isoprenoid metabolism[J]. Molecular Plant, 2012, 5(5): 964-967.
- [22] MOTOYAMA K, UNNO H, HATTORI A, et al. A single amino acid mutation converts (R)-5-diphosphomevalonate decarboxylase into a kinase[J]. Journal of Biological Chemistry, 2017, 292(6): 2 457-2 469.
- [23] PANKRATOV I, MCQUINN R, SCHWARTZ J, et al. Fruit carotenoid-deficient mutants in tomato reveal a function of the plastidial isopentenyl diphosphate isomerase (IDI1) in carotenoid biosynthesis[J]. Plant Journal, 2016, 88(1): 82-94.
- [24] ZHANG Yan, LI Zhi-xia, YU Xiu-dao, et al. Molecular characterization of two isoforms of a farnesyl pyrophosphate synthase gene in wheat and their roles in sesquiterpene synthesis and inducible defence against aphid infestation[J]. New Phytologist, 2015, 206(3): 1 101-1 115.
- [25] THAPA H R, NAIK M T, OKADA S, et al. A squalene synthase-like enzyme initiates production of tetraterpenoid hydrocarbons in *Botryococcus braunii* Race L[J]. Nature Communications, 2016, 7: 11 198.
- [26] WU G A, PROCHNIK S, JENKINS J, et al. Sequencing of diverse mandarin, pummelo and orange genomes reveals complex history of admixture during citrus domestication[J]. Nature Biotechnology, 2014, 32(7): 656-662.
- [27] DING Yu-duan, CHANG Ji-wei, MA Qiao-li, et al. Network analysis of postharvest senescence process in citrus fruits revealed by transcriptomic and metabolomic profiling[J]. Plant Physiology, 2015, 168(1): 357-376.
- [28] GOLDENBERG L, YANIV Y, DORON-FAIGENBOIM A, et al. Diversity among mandarin varieties and natural sub-groups in aroma volatiles compositions[J]. Journal of Science and Food Agriculture, 2016, 96(1): 57-65.
- [29] CHEONG Mun-wai, LIU Shao-quan, ZHOU Wei-biao, et al. Chemical composition and sensory profile of pomelo (*Citrus grandis* [L.] Osbeck) juice[J]. Food Chemistry, 2012, 135(4): 2 505-2 513.
- [30] ZHANG Ming-xia, LI Lin-bo, WU Zhong-wei, et al. Volatile composition in two pummelo cultivars (*Citrus grandis* L. Osbeck) from different cultivation regions in China [J]. Molecules, 2017, 22(5): E716.
- [31] XU Ya-ying, WU Bo-ping, CAO Xiang-mei, et al. Citrus CmTPS1 is associated with formation of sesquiterpene bicyclogermacrene[J]. Scientia Horticulturae, 2017, 226: 133-140.
- [32] ALQUEZAR B, RODRIGUEZ A, PENA M, et al. Genomic analysis of terpene synthase family and functional characterization of seven sesquiterpene synthases from *Citrus sinensis*[J]. Frontiers in Plant Science, 2017, 8: 1 481.
- [33] LI Xiang, XU Ya-ying, SHEN Shu-ling, et al. Transcription factor *CitERF71* activates the terpene synthase gene *CitTPS16* involved in the synthesis of E-geraniol in sweet orange fruit[J]. Journal of Experimental Botany, 2017, 68(17): 4 929-4 938.
- [34] YU Yuan, BAI Jin-he, CHEN Chun-xia, et al. Identification of QTLs controlling aroma volatiles using a 'Fortune' x 'Murcott' (*Citrus reticulata*) population[J]. BMC Genomics, 2017, 18(1): 646.
- [35] TIEMAN D, ZHU Guang-tao, RESENDE M J, et al. A chemical genetic roadmap to improved tomato flavor[J]. Science, 2017, 355(6 323): 391-394.
- [36] 唐会周, 曾凯芳, 明建, 等. 锦橙果实发育进程香气成分及品质特性分析[J]. 食品科学, 2012(8): 260-264.
- [37] 陈杉艳. 脐橙果实成熟过程中主要香气物质含量的变化及其关键基因的表达[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011: 23-36.
- [38] GAO Jie, WU Bo-ping, GAO Liu-xiao, et al. Glycosidically bound volatiles as affected by ripening stages of Satsuma mandarin fruit[J]. Food Chemistry, 2018, 240: 1 097-1 105.
- [39] OBENLAND D, COLLIN S, MACKEY B, et al. Storage temperature and time influences sensory quality of mandarins by altering soluble solids, acidity and aroma volatile composition[J]. Postharvest Biology and Technology, 2011, 59(2): 187-193.
- [40] BALDWIN E A, NISPEROS-CARRIEDO M, SHAW P E, et al. Effect of coatings and prolonged storage conditions on fresh orange flavor volatiles, degrees brix, and ascorbic acid levels [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995; 43(5): 1 321-1 331.
- [41] TIETEL Z, LEWINSOHN E, FALLIK E, et al. Importance of storage temperatures in maintaining flavor and quality of mandarins [J]. Postharvest Biology and Technology, 2012, 64(1): 175-182.
- [42] OBENLAND D, COLLIN S, SIEVERT J, et al. Mandarin flavor and aroma volatile composition are strongly influenced by holding temperature[J]. Postharvest Biology and Technology, 2013, 82: 6-14.
- [43] GOLDENBERG L, YANIV Y, CHOI H J, et al. Elucidating the biochemical factors governing off-flavor perception in mandarins[J]. Postharvest Biology and Technology, 2016, 120: 167-179.
- [44] TIETEL Z, BAR E, LEWINSOHN E, et al. Effects of wax coatings and postharvest storage on sensory quality and aroma volatile composition of 'Mor' mandarins[J]. Journal of Science and Food Agriculture, 2010, 90(6): 995-1 007.
- [45] LI Yong-xin, GOLDING J B, ARCOT J, et al. Continuous exposure to ethylene in the storage environment adversely affects 'Afourer' mandarin fruit quality[J]. Food Chemistry, 2018, 242: 585-590.
- [46] SDIRI S, RAMBLA J L, BESADA C, et al. Changes in the volatile profile of citrus fruit submitted to postharvest degreening treatment[J]. Postharvest Biology and Technology, 2017, 133: 48-56.
- [47] MAYUONI L, TIETEL Z, PATIL B S, et al. Does ethylene degreening affect internal quality of citrus fruit? [J]. Postharvest Biology and Technology, 2011, 62(1): 50-58.