

湖南省 16 种柑橘陈皮加工适宜性分析

王雪^{1,2}, 潘兆平², 陈嘉序^{1,2}, 李涛², 何双², 付复华^{1,2*}

¹ 湖南大学生物学院隆平分院 长沙 410125

² 湖南省农业科学院农产品加工研究所 长沙 410125)

摘要 为探究湖南 16 个柑橘品种的陈皮加工适宜性,建立陈皮加工品质综合评价方法,采用 UPLC 法、比色法、GC-MS 法对 16 种柑橘果皮主要功能成分、抗氧化能力和挥发性香气成分等果皮营养品质进行比较。采用主成分分析方法综合评价果皮品质,同时分析 16 种柑橘的陈皮加工品质。结果显示,16 种柑橘果皮的主要功能成分含量和抗氧化能力具有显著差异。其中,温州蜜柑总酚(28.91 mg/g DW)、总黄酮(17.61 mg/g DW)、橙皮苷(98.64 mg/g DW)、辛弗林(12.71 mg/g DW)含量最高,椪柑中甜橙黄酮(2.29 mg/g DW)、川陈皮素(5.26 mg/g DW)、橘皮素(6.20 mg/g DW)、挥发油(8.95%)含量最高。克里曼丁红橘的 DPPH 自由基清除能力最强(30.81 $\mu\text{mol Trolox/g DW}$)、油良的 ABTS 自由基清除能力最强(43.27 $\mu\text{mol Trolox/g DW}$)、辛女椪柑的 FRAP 铁离子还原力(47.46 $\mu\text{mol Trolox/g DW}$)和综合抗氧化活性(96.52%)最强。从 16 种柑橘果皮中共检出 81 种挥发性香气成分,不同样品中含有多种独有的挥发性香气成分。柑橘果皮的主体香气成分为芳樟醇、 β -月桂烯、*D*-柠檬烯。通过主成分分析提取 5 个主成分,累积方差贡献率达 88.824%,结果显示主要功能成分对陈皮的加工综合品质影响最大,其次是抗氧化能力和香气成分。椪柑、温州蜜柑的果皮营养品质综合得分最高。通过 K-means 聚类分析,将 16 种柑橘陈皮加工特性分为适宜和不适宜,温州蜜柑、椪柑的加工品质最好。研究结果可为寻找既适宜加工又具有高生物活性的陈皮原料提供参考。

关键词 柑橘; 陈皮; 挥发性成分; 品质评价; 主成分分析

文章编号 1009-7848(2024)10-0355-16 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.10.033

陈皮(*Pericarpium Citri Reticulatae*)为柑橘属芸香科柑橘亚科植物的成熟干燥果皮,营养丰富,药用、食用价值极高。研究表明,陈皮中含有丰富的活性成分,如类黄酮、挥发油、酚类、生物碱等^[1],具有抗氧化^[2]、抗炎^[3]、抗肿瘤^[4]、降血脂^[5]等药理活性,且对消化、呼吸系统有益^[6-7],被广泛应用于药品、食品、保健品、化妆品等行业。

随着生活水平的提高及人们对身体健康的日益关注,消费者开始青睐具有保健功效的陈皮产品,陈皮中的活性成分及其功效成为消费者选购的重要指标。陈皮品质优、劣与柑橘原料密切相关,而柑橘品种对陈皮品质起决定性作用。柑橘果皮品种不同,其活性成分含量、种类及其抗氧化能力也会存在差异^[8]。目前,国内外对陈皮的研究主要集中于 1 个或几个常见品种,《中国药典》记载了陈皮的 4 种主要柑橘栽培品种,包括茶枝柑、大

红袍、温州蜜柑和福橘^[9],而目前研究重点主要在陈皮的功效^[2,10-11],对不同品种柑橘果皮的营养成分、加工特性等陈皮加工适宜性的研究尚缺,且多数研究对柑橘果皮营养品质进行比较,而未见采用主成分分析方法对果皮品质进行综合评价的研究。湖南常见的经济栽培柑橘类型有宽皮柑橘、甜橙、柑等,可作为主要栽培陈皮柑橘原料的替代品。分析评价湖南不同品种柑橘果皮的主要功能成分、挥发性香气成分及抗氧化能力差异,从多方面分析柑橘陈皮的加工适宜性,对陈皮加工的选材及质量控制具有重要意义。

本试验以湖南主要栽培的 16 个品种的柑橘为试验对象,分析其主要功能成分、抗氧化能力和挥发性香气成分等果皮营养品质及陈皮加工品质。结合因子分析评价方法对柑橘果皮的营养品质进行综合评价,旨在探究 16 个柑橘品种差异,进行陈皮加工适宜性评价,筛选陈皮加工的适宜柑橘原料,为陈皮合理化和标准化加工提供理论依据。

收稿日期: 2023-10-24

基金项目: 湖南省农业科技创新资金(2022CX133)

第一作者: 王雪,女,硕士生

通信作者: 付复华 E-mail: fufu686@163.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 试剂 甜橙黄酮、川陈皮素、橙皮苷、橘皮素、辛弗林(均为标准品),成都德思特生物技术公司;总抗氧化能力(DPPH法)检测试剂盒、总抗氧化能力(FRAP法)检测试剂盒、总抗氧化能力

(ABTS法)检测试剂盒,苏州科铭生物技术有限公司;环己酮(色谱级),上海阿拉丁生化科技公司。

1.1.2 样品 试验柑橘共16个品种,均在最佳成熟期采收,取样后在4℃左右贮藏。柑橘原料样品信息见表1。

表1 16份柑橘样品信息

Table 1 Information of 16 citrus samples

编号	品种	所属种类	产地	采摘时间
1	宫本	温州蜜柑	湖南邵阳市	11月中旬
2	油良	温州蜜柑	湖南邵阳市	11月中旬
3	山下红	温州蜜柑	湖南邵阳市	11月中旬
4	大分四号	温州蜜柑	湖南邵阳市	11月中旬
5	日南一号	温州蜜柑	湖南邵阳市	11月中旬
6	宫川	温州蜜柑	湖南常德市	11月下旬
7	尾张	温州蜜柑	湖南常德市	11月下旬
8	南柑20	温州蜜柑	湖南益阳市	11月下旬
9	辛女椪柑	椪柑	湖南湘西自治州	11月下旬
10	早蜜椪柑	椪柑	湖南湘西自治州	11月下旬
11	锦秀冰糖橙	橙类	湖南怀化市	11月下旬
12	锦红冰糖橙	橙类	湖南怀化市	11月下旬
13	纽荷尔脐橙	橙类	湖南怀化市	11月下旬
14	春香	杂柑	湖南怀化市	11月下旬
15	金盆柚	杂柑	湖南岳阳市	11月上旬
16	克里曼丁红橘	杂柑	湖南长沙市	12月上旬

1.2 仪器与设备

UV-1800型紫外-可见分光光度计,苏州岛津仪器有限公司;Acquity超高效液相色谱仪,美国Waters公司;Avanti J-26 XP型高效离心机,美国贝克曼库尔特有限公司;7700X型电感耦合等离子体质谱仪,美国安捷伦公司;6890N-5973型气相色谱质谱仪(NIST08谱库),美国Agilent公司;50/30 μm固相萃取仪,德国CNW公司。

1.3 方法

1.3.1 样品的制备 不同品种的柑橘果实采摘后,选择果皮无破损且大小、色泽均匀的果实,洗净后采用三刀切法进行加工特性评价,获得完整果皮,于烘箱45℃烘干后液氮辅助粉碎,过40目筛,锡箔袋封口,于4℃贮藏备用。

1.3.2 主要功能成分含量测定

1.3.2.1 总酚含量 参照文献[8]的方法稍作修改,测定柑橘皮的总酚含量,结果以没食子酸当量

(mg/g DW)表示。

1.3.2.2 总黄酮含量 总黄酮含量参照文献[12]的方法测定,结果以芦丁当量(mg/g DW)表示。

1.3.2.3 挥发油含量 挥发油含量的测定参照文献[13]的方法并稍作修改。根据公式(1)计算柑橘皮中挥发油的含量(%):

$$\text{挥发油含量}(\%) = \frac{V}{M} \times 100 \quad (1)$$

式中:V为读取到的挥发油体积,mL;M为读取到的柑橘皮样品质量,g。

1.3.2.4 类黄酮化合物含量 采用超高效液相色谱(Ultra performance liquid chromatography, UPLC)法^[14]测定柑橘皮中橙皮苷、川陈皮素、橘皮素、甜橙黄酮的含量。

UPLC条件:ACQUITY UPLC C18色谱柱;柱温20℃;进样量10 μL;流动相为0.1%甲酸溶液(A)和乙腈(B);洗脱梯度:0~5 min,10%~35% A;

5~25 min,35%~10% A;25~40 min,10% A;流速 1 mL/min;定量波长 283 nm。

1.3.2.5 辛弗林含量 参考文献[15]采用 UPLC 法测定辛弗林含量,样品预处理方法参照总酚含量测定。

UPLC 条件:ACQUITY UPLC C18 色谱柱;柱温 20 ℃;进样量 10 μL;流动相为 0.1%甲酸溶液(A)和乙腈(B);洗脱梯度:0~5 min,90%~70% A;5~10 min,70%~20% A;10~15 min,20% A;15~16 min,20%~90% A;流速 1 mL/min;定量波长 245 nm。

1.3.3 抗氧化能力测定 根据参考文献[16]的方法稍作修改进行样品前处理。准确称取不同品种干燥柑橘皮粉 1 g 于 50 mL 锥形瓶中,加 75%乙醇 20 mL 后,超声处理(功率 250 W,温度 25 ℃)30 min,6 000 r/min 离心 10 min,定容至 50 mL 后待测。参照 Chen 等^[8]的方法,测定柑橘皮提取物 DPPH 自由基清除能力、ABTS 自由基清除能力、FARP 铁离子还原力。使用 Trolox 为标准品,结果以 μmol Trolox/g DW 柑橘皮表示。

1.3.4 香气物质测定

1.3.4.1 样品顶空-固相微萃取 根据文献[17]的方法稍作修改,取 1 g 柑橘皮粉于顶空进样瓶中,加入饱和氯化钠溶液和内标物环己酮后,于磁力搅拌器中搅拌,50 ℃水浴平衡 10 min,顶空萃取 50 min,无分裂解吸 5.5 min。

1.3.4.2 色谱和质谱条件 色谱条件:色谱柱:J&W DB-5 石英毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:50 ℃保持 3 min,以 2 ℃/min 升至 125 ℃,以 8 ℃/min 升至 180 ℃,再以 15 ℃/min 升至 250 ℃,保持 3 min。

质谱条件:电子轰击离子源;电子能量 70 eV;离子源温度 230 ℃;接口温度 250 ℃;四极杆温度 150 ℃;质谱扫描范围 m/z 40~500。

1.3.4.3 定性和定量分析 通过 GC-MS 定性,采用环己酮内标法定量^[18]。

1.3.5 加工特性评价 柑橘到陈皮的加工工艺为开皮、杀青、反皮、烘干。加工特性评价包括开皮难易程度、反皮难易程度、陈皮成品形态,具体评价见表 2。

表 2 陈皮加工特性评分表

Table 2 Grade table of processing characteristics of citrus peel

项目	品评标准	分值
开皮难易程度(满分 25 分)	果皮与果肉结合松散,易开皮	18~25
	果皮与果肉结合较松散,较易开皮	9~17
	果皮与果肉结合紧密,不易开皮	0~8
反皮难易程度(满分 25 分)	果皮厚薄适中,易反皮	11~25
	果皮较薄,较易反皮	9~17
	果皮较厚,难反皮	0~8
陈皮成品形态(满分 50 分)	皮身厚薄均匀,收缩卷曲较小,片张完整相连	33~50
	皮身厚薄较均匀,收缩卷曲较小,片张不太完整相连,有少许断片	16~32
	皮身厚薄不均匀,收缩卷曲较大,多不规则片状,断片较多	0~15

1.3.6 数据统计分析 运用 SSPS 27.0 软件对数据($n=3$)进行 ANOVA 方差分析、主成分分析,采用 Origin 2021 绘图。

2 结果与分析

2.1 不同品种柑橘果皮主要功能成分

16 种柑橘果皮主要功能成分含量见表 3。作为柑橘果皮的重要功能活性成分,总黄酮和总酚

具有抗氧化、抗炎、抗肿瘤等功效,能够评价柑橘果皮的营养功能^[19]。本研究中各品种间总酚、总黄酮含量均有显著差异($P<0.05$),各品种柑橘果皮的总酚含量范围为 11.73 mg/g DW(春香)~39.18 mg/g DW(日南一号),在 16 种柑橘中温州蜜柑总酚含量较高,均值为 28.91 mg/g DW。罗政等^[20]比较了茶枝柑与其它柑橘皮的总酚差异,茶枝柑中总酚含量约为 8.90 mg/g,同时温州蜜柑总酚含量

表3 16种柑橘果皮主要功能成分含量
Table 3 Contents of main functional components in peel of 16 kinds of tangerine

品种	总黄酮/(mg/g DW)	总黄酮/(mg/g DW)	黄酮类物质/(mg/100 g DW)				挥发油/%
			橙皮苷	甜橙黄酮	川陈皮素	橘皮素	
宫本	31.92 ± 0.37 ^e	15.93 ± 0.58 ^b	8 929.30 ± 13.81 ^e	3.99 ± 0.24 ^a	41.93 ± 0.08 ^e	113.30 ± 0.05 ^a	3.76 ± 0.03 ^d
油良	37.22 ± 0.37 ^d	21.12 ± 0.33 ^d	11 154.39 ± 242.21 ^d	14.93 ± 0.16 ^d	70.82 ± 0.23 ^b	32.55 ± 0.29 ^e	4.18 ± 0.06 ^e
山下红	37.41 ± 0.24 ^e	19.94 ± 0.33 ^d	11 025.61 ± 217.72 ^d	13.88 ± 0.77 ^e	68.85 ± 0.07 ^f	33.38 ± 0.02 ^f	3.29 ± 0.06 ^{bc}
大分四号	31.73 ± 0.91 ^e	17.11 ± 0.67 ^b	8 166.00 ± 46.17 ^b	15.96 ± 0.57 ^e	62.60 ± 0.12 ^g	29.58 ± 0.07 ^e	3.09 ± 0.08 ^{ab}
日南一号	39.18 ± 0.24 ^f	20.18 ± 1.00 ^d	12 537.78 ± 39.47 ^e	13.50 ± 0.11 ^e	66.89 ± 0.05 ^a	31.52 ± 0.02 ^d	2.89 ± 0.06 ^e
宫川	31.63 ± 0.73 ^e	18.52 ± 0.33 ^e	8 906.76 ± 115.91 ^e	10.05 ± 0.54 ^b	55.24 ± 0.72 ^d	23.32 ± 0.66 ^b	3.47 ± 0.22 ^e
尾张	27.22 ± 0.14 ^b	14.51 ± 0.58 ^a	6 952.93 ± 295.17 ^a	14.10 ± 0.32 ^{cd}	64.94 ± 2.32 ^b	32.10 ± 0.06 ^{de}	3.49 ± 0.08 ^e
南柑 20	23.00 ± 0.42 ^a	13.57 ± 0.33 ^a	11 235.51 ± 209.50 ^d	31.78 ± 0.31 ^f	109.39 ± 0.59 ^e	54.60 ± 0.38 ^g	5.71 ± 0.14 ^f
辛女椪柑	37.90 ± 0.14 ^f	15.69 ± 0.88 ^d	6 058.76 ± 55.73 ^e	190.18 ± 3.01 ^j	504.45 ± 5.14 ^m	470.04 ± 8.19 ⁱ	9.51 ± 0.17 ^k
早蜜椪柑	21.73 ± 0.14 ^c	18.05 ± 0.58 ^{cd}	5 247.30 ± 15.70 ^e	267.42 ± 1.46 ^k	546.58 ± 2.34 ⁿ	769.72 ± 4.28 ^j	8.38 ± 0.11 ^j
锦秀冰糖橙	22.80 ± 0.37 ^f	9.08 ± 0.33 ^a	6 707.02 ± 63.18 ^f	44.46 ± 0.70 ^b	90.28 ± 0.70 ^f	15.05 ± 0.11 ^{bc}	3.40 ± 0.24 ^f
锦红冰糖橙	20.75 ± 0.77 ^d	9.08 ± 0.67 ^a	5 923.67 ± 23.52 ^e	55.25 ± 1.88 ⁱ	101.95 ± 0.29 ^k	19.58 ± 0.08 ^{cd}	3.71 ± 0.11 ^{de}
纽荷兰脐橙	18.59 ± 0.42 ^e	10.50 ± 0.88 ^b	5 089.21 ± 65.58 ^e	36.71 ± 0.26 ^g	74.11 ± 0.42 ^h	10.74 ± 0.11 ^b	4.67 ± 0.11 ^g
春香	11.73 ± 0.28 ^a	8.38 ± 0.33 ^a	1 766.27 ± 23.26 ^b	11.12 ± 0.76 ^b	58.08 ± 0.21 ^c	27.24 ± 0.16 ^{de}	4.64 ± 0.11 ^g
金盆柚	17.22 ± 0.37 ^b	10.74 ± 0.33 ^b	726.00 ± 21.25 ^a	—	30.27 ± 0.04 ^a	2.54 ± 0.04 ^a	8.11 ± 0.11 ⁱ
克里曼丁红橘	22.02 ± 0.60 ^{cd}	10.97 ± 0.00 ^b	5 576.87 ± 35.61 ^d	20.68 ± 0.07 ^e	86.98 ± 0.03 ^d	27.95 ± 0.01 ^{de}	4.71 ± 0.13 ^g

注: 同列不同小写字母表示组间差异性显著 ($P < 0.05$)。

比脐橙高,这与本研究中 8 种温州蜜柑总酚含量均高于脐橙结果一致。16 种柑橘果皮中总黄酮含量范围为 8.38 mg/g DW (春香)~21.12 mg/g DW (油良)。万利秀等^[12]研究了 9 个品种柑橘皮总黄酮含量为 5.28~9.68 mg/g,其中江西蜜柑黄酮含量比江西脐橙高,这与本研究中脐橙总黄酮含量比温州蜜柑低的结果一致。16 种柑橘果皮中春香总酚、总黄酮含量均为最低,橙类的总黄酮、总酚含量较其它种类低,温州蜜柑与椪柑的总酚、总黄酮含量差异较小。

类黄酮是芸香科柑橘属植物的一大类活性物质,也是陈皮及其它柑橘皮主要的功效成分^[21],2020 版《中国药典》以多甲氧基黄酮川陈皮素、橘皮素和二氢黄酮橙皮苷作为陈皮的指标性成分^[9]。橙皮苷作为柑橘中最主要的黄酮类化合物,在各品种柑橘果皮的含量范围为 726.00 mg/100 g DW (金盆柚)~12 537.78 mg/100 g DW (日南一号)。胡志军等^[22]测定不同基原陈皮药材中橙皮苷含量为 2.16%~7.57%,其中蜜柑皮和甜橙皮中含量分别为 6.89%,5.58%。而本研究中 16 种柑橘皮中橙皮苷含量结果转换后为 0.73%~12.54%,其中温州蜜柑皮比甜橙皮中含量高,分别为 9.87%,5.90%,且温州蜜柑在所有品种含量均较高。甜橙黄酮在 4 种类黄酮物质中含量最低,在 8 种温州蜜柑果皮中含量变幅范围为 3.99 mg/100g DW (宫本)~267.42 mg/100g DW (早蜜椪柑),椪柑类果皮橙皮苷含量较高,约为温州蜜柑(均值在 14.77 mg/100 g DW 左右)的 14 倍,橙类(均值在 45.47 mg/100 g DW 左右)的 4 倍,杂柑中金盆柚未检出甜橙黄酮。在川陈皮素方面,早蜜椪柑(546.58 mg/100 g DW)含量最高,金盆柚(30.27 mg/100 g DW)最低,各品种间均有显著差异,其中椪柑类>橙类>温州蜜柑>杂柑类。与其它种类相比,椪柑类甜橙黄酮、川陈皮素、橘皮素含量均最高,而杂柑类中金盆柚含量均最低。其中椪柑类的川陈皮素和橘皮素含量远远高于其它种类柑橘,约为温州蜜柑的 14 倍,橙类的 40 倍及杂柑的 30 倍。宋玉鹏等^[23]测定了不同陈皮来源药材中川陈皮素、橘皮素含量,其中茶枝柑中川陈皮素、橘皮素含量分别为 0.235%,0.181%,温州蜜柑中分别为 0.036%,0.026%,而本研究 16 种柑橘果皮中川陈皮素、橘

皮素含量均值分别为 0.167%,0.106%。

辛弗林作为柑橘皮中含量最高的生物碱,具有定喘、加速代谢、产热和减肥的作用^[6,15],被广泛用作膳食补充剂。将 16 种柑橘果皮中辛弗林含量进行转换,为 0.36%~1.54%。而宋玉鹏等^[23]测定不同来源陈皮中辛弗林含量为 0.14%~0.73%,其中蜜柑种类的辛弗林含量也较高。而本研究中温州蜜柑辛弗林含量较高为 1.03%~1.54%,这与刘伟等^[15]研究结果一致。挥发油作为陈皮的主要特征成分之一,约占陈皮的 2%~4%^[24],具有抗氧化、抗菌、促进消化液分泌、排除肠内积气等作用^[25]。在 16 种柑橘皮中挥发油含量变化范围为 2.89% (日南一号)~9.51% (辛女椪柑),8 种温州蜜柑间含量差异较小,均值在 3.42% 左右;椪柑类含量最高,均值为 8.95%。

2.2 不同品种柑橘果皮抗氧化能力

不同柑橘品种果皮抗氧化活性物质不同,其抗氧化能力差异巨大^[8,26-28]。选取 DPPH 自由基清除能力、ABTS 自由基清除能力、FARP 铁离子还原力 3 个指标来衡量不同品种柑橘果皮抗氧化活性强弱,以 Trolox 作为对照体系量化柑橘皮中抗氧化物质的抗氧化能力。由于分析得到 16 个柑橘样品的抗氧化能力结果不一致,采用综合抗氧化评价指数 (An overall antioxidant potency composite index, APC) 方法^[29]来综合评价抗氧化能力。

16 种柑橘皮抗氧化活性测定结果见表 4。在 DPPH 自由基清除能力方面,各样品的 DPPH 自由基清除能力范围为 15.96~30.81 $\mu\text{mol Trolox/g DW}$,其中克里曼丁红橘的 DPPH 自由基清除能力最强。与其它品种相比,春香的 DPPH 自由基清除能力、FARP 铁离子还原力都最弱。由 ABTS 自由基清除能力试验可知,16 种柑橘果皮的 ABTS 自由基清除能力差异显著 ($P>0.05$),ABTS 自由基清除能力变幅范围为 17.04 $\mu\text{mol Trolox/g DW}$ (锦红冰糖橙)~43.27 (油良) $\mu\text{mol Trolox/g DW}$ 。在 FARP 铁离子还原力方面,各样品的 FARP 铁离子还原力的范围为 20.11~47.46 $\mu\text{mol Trolox/g DW}$,其中辛女椪柑的 FARP 铁离子还原力最强,各品种柑橘皮 FARP 铁离子还原力有显著差异。16 种柑橘果皮的 APC 指数变幅为 47.26%~96.56%,辛女椪柑的 APC 指数最高,这表明南柑 20 的 DPPH

自由基清除能力、FRAP 铁离子还原力、ABTS 自由基清除能力的综合抗氧化活性最强，而春香的

综合抗氧化活性最弱，不同种类柑橘皮综合抗氧化能力强弱为：椪柑类>温州蜜柑>杂柑>橙类。

表 4 不同品种柑橘果皮抗氧化能力

Table 4 Antioxidant capacity of citrus peel of different varieties of tangerine

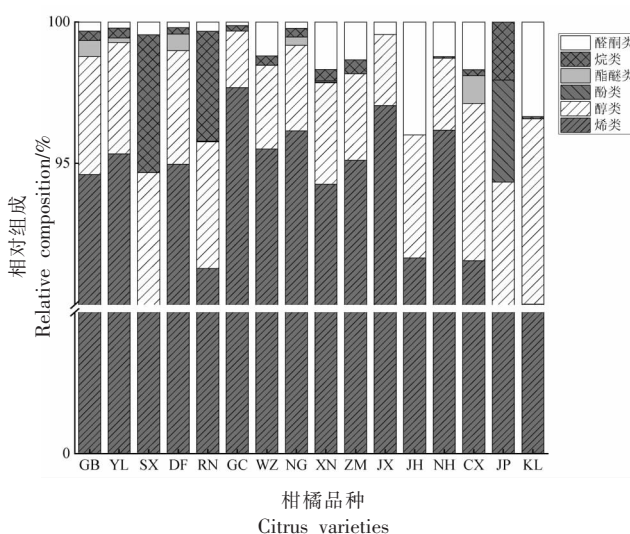
品种	DPPH 自由基清除能力/ ($\mu\text{mol Trolox/g DW}$)	ABTS 自由基清除能力/ ($\mu\text{mol Trolox/g DW}$)	FARP 铁离子还原力/ ($\mu\text{mol Trolox/g DW}$)	APC 指数/%
宫本	23.67 ± 0.87 ^e	30.22 ± 2.91 ^{de}	21.38 ± 0.45 ^{ab}	63.90
油良	25.25 ± 0.70 ^{ef}	43.27 ± 2.18 ^{hi}	30.76 ± 1.17 ^e	82.26
山下红	23.46 ± 0.74 ^e	39.12 ± 1.21 ^{gh}	31.60 ± 0.62 ^{ef}	77.71
大分四号	24.19 ± 0.60 ^e	37.10 ± 2.58 ^{fg}	32.09 ± 0.29 ^{ef}	77.29
日南一号	20.70 ± 0.45 ^{bcd}	23.10 ± 2.64 ^{bc}	22.83 ± 0.18 ^{bc}	56.23
宫川	19.19 ± 0.84 ^{bc}	27.73 ± 2.14 ^d	30.56 ± 0.68 ^e	63.59
尾张	21.43 ± 0.68 ^d	34.61 ± 2.10 ^{ef}	30.64 ± 0.85 ^e	71.37
南柑 20	23.67 ± 0.89 ^e	41.26 ± 1.60 ^{ghi}	35.72 ± 0.96 ^g	82.48
辛女椪柑	29.96 ± 0.62 ^g	39.95 ± 2.31 ^{ghi}	47.46 ± 0.58 ⁱ	96.52
早蜜椪柑	25.93 ± 0.96 ^f	43.87 ± 1.91 ⁱ	38.97 ± 0.73 ^h	89.22
锦秀冰糖橙	18.98 ± 0.89 ^b	20.72 ± 2.01 ^{ab}	23.26 ± 1.36 ^c	52.83
锦红冰糖橙	20.63 ± 0.52 ^{bcd}	17.04 ± 2.62 ^a	26.80 ± 0.93 ^d	54.27
纽荷尔脐橙	20.82 ± 0.49 ^{cd}	32.36 ± 1.70 ^e	24.41 ± 0.61 ^c	64.60
春香	15.96 ± 1.01 ^a	20.60 ± 1.17 ^{ab}	20.11 ± 0.29 ^a	47.26
金盆柚	23.62 ± 1.25 ^e	26.78 ± 2.04 ^{cd}	32.74 ± 0.88 ^f	69.18
克里曼丁红橘	30.81 ± 0.84 ^f	37.93 ± 0.93 ^g	44.13 ± 0.74 ⁱ	93.55

注：同列不同小写字母表示组间差异性显著 ($P < 0.05$)。

2.3 不同品种柑橘皮挥发性香气成分

2.3.1 不同品种香气成分分析 通过对 16 种柑橘果皮的挥发性香气物质进行分析，共检测出 81 种挥发性物质，包括 4 种烷烃类、7 种醛类、3 种酯类、7 种醇类、4 种酚类、57 种烯烃类，16 个品种的柑橘果皮中都有烷烃类、醛类、醇类，仅在辛女椪柑中检测到酯类，大分四号和山下红中烷烃类化合物含量最高。各类香气物质在 16 种温州蜜柑果皮中的总含量差异如图 1 所示（横坐标为各柑橘品种的首字母大写）。

如图 2 所示，热图更直观地显示出不同品种柑橘皮挥发性化合物含量差异。烯烃类是 16 种柑橘果皮主要的香气物质，对样品的风味起到重要作用，烯烃类含量最多的为宫川，其次是早蜜椪柑、辛女椪柑、纽荷尔脐橙。16 种样品中共检出 57 种烯烃类化合物，其中含量最高的 5 种为 β -月桂烯、 D -柠檬烯、松油烯、 γ -松油烯、 β -榄香烯，然而在大分四号和南柑 20 中未检出 β -月桂烯；早蜜椪柑中 D -柠檬烯含量最高，其次是温州蜜柑类；



注：横坐标为各柑橘品种的首字母大写。

图 1 不同品种柑橘果皮各类香气物质含量
Fig.1 Contents of various aroma substances in the peel of different varieties of tangerine

山下红、日南一号、尾张的松油烯含量较其它品种高，而未检出 γ -松油烯，锦红冰糖橙、纽荷尔脐橙

中均未检出松油烯和 γ -松油烯;温州蜜柑中 β -榄香烯含量均较高,然而在锦秀冰糖橙、纽荷尔脐橙和克里曼丁红橘中未检出。

16 种柑橘果皮醇类化合物含量最高的为杂柑类,其中金盆柚的醇类化合物含量远远高于其它柑橘品种,含量最低为 3 种橙类;其中醇类化合

物含量最高的为芳樟醇,其次是松油醇和 α -松油醇,榄香醇含量最低;芳樟醇为 16 种柑橘果皮的共有成分,金盆柚中芳樟醇含量最高,而金盆柚中无松油醇检出;除温州蜜柑外,其余品种仅在辛女椪柑中有紫苏醇。油良和春香中(-)-4-萜品醇含量最高。

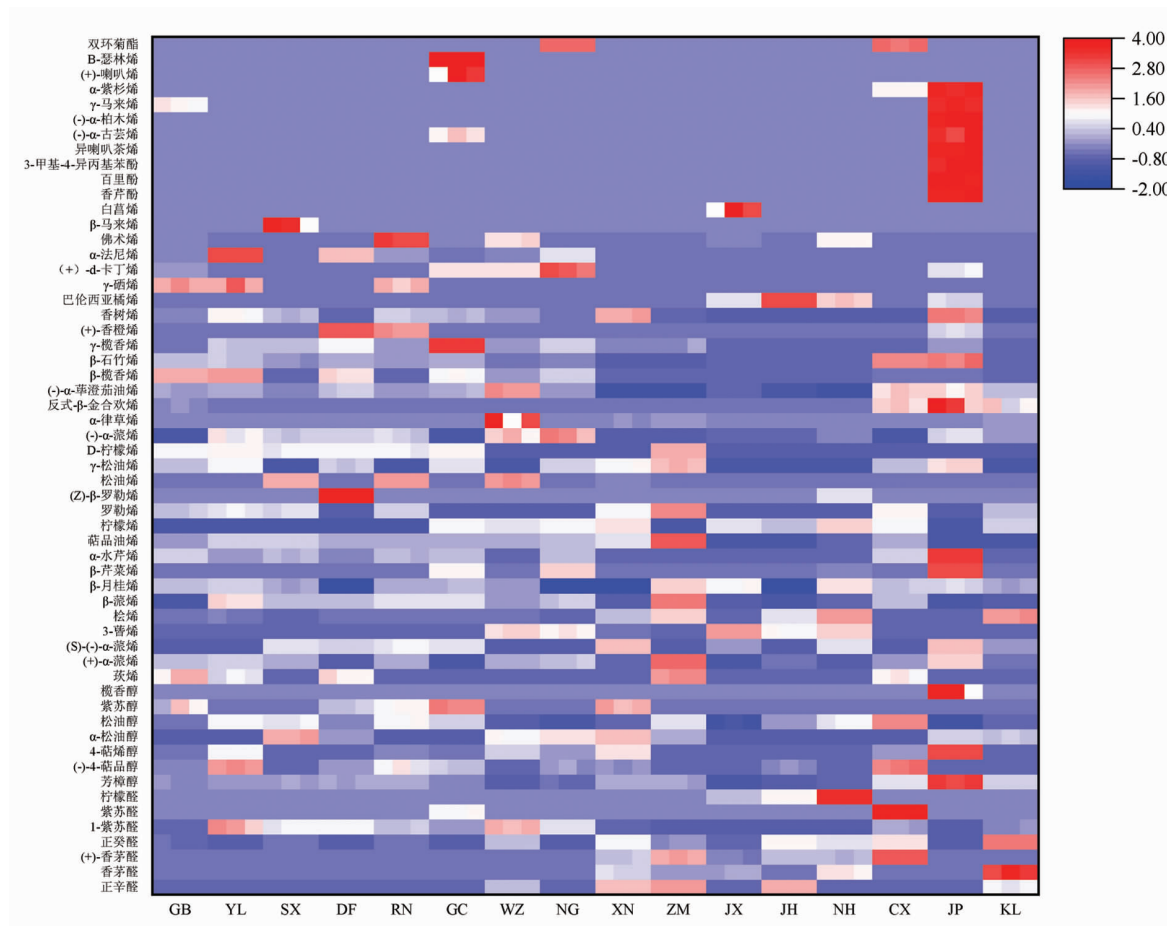


图 2 挥发性香气物质含量的热图

Fig.2 Heat map of volatile aroma substance content

在醛类方面,16 种柑橘果皮中克里曼丁红橘醛类物质含量最高,金盆柚中未检出醛类化合物。1-紫苏醛和正癸醛是含量最多的两种醛类化合物,橙类中未检出 1-紫苏醛,油良、尾张的 1-紫苏醛含量最多;除大分四号、金盆柚外,其余样品中均检出正癸醛,且春香中正癸醛含量最多。椪柑类的正辛醛含量最高,克里曼丁红橘的香茅醛、正癸醛含量均为最高,纽荷尔脐橙柠檬醛含量最高。

不同品种柑橘果皮样品中含有多种其独有的挥发性香气成分。温州蜜柑有 2 种独有的香气化

合物,分别为 α -法尼烯、 γ -蒎烯;金盆柚独有的香气物质最多,有 4 种,分别为榄香醇、香芹酚、百里酚、3-甲基-4-异丙基苯酚;柠檬醛、巴伦西亚橘烯为橙类的独有香气成分,同时白菖烯为锦秀冰糖橙独有的香气物质; α -紫杉烯为杂柑类独有的香气物质。8 种温州蜜柑虽属于同一个种类,但其果皮中含有多种其独有的挥发性香气成分。尾张有 3 种独特的香气成分,分别是 α -律草烯、正辛醛、(+)-香茅醛;1,5-二甲基-1,5-环辛二烯、 γ -马来烯是宫本特有的 2 种香气物质;大分四号、南柑

20、山下红都有1种独特的香气物质,分别是(*Z*)- β -罗勒烯、 β -马来烯、双环菊酯;宫川特有的香气物质最多,有5种,分别为反式- β -金合欢烯、2,6-二甲基-2,6-辛二烯、(-)- α -古芸烯、(+)-喇叭烯、*B*-瑟林烯。

2.3.2 挥发性香气物质的香气活力值分析 不同香气成分阈值决定其对样品的香气贡献,挥发性香气物质的香气活力值(Odor activity value, OAV)水平可以反映样品中不同挥发性香气物质对香气的贡献。一般香气物质 OAV>1 则表明其对样品香气有贡献, OAV 越高则贡献越大^[31]。确定不同蜜柑果皮的主体香气物质,根据香气物质的定量结果及香气阈值,计算出16种柑橘果皮的主体香气活性物质的 OAV,见表5。16种柑橘果皮的香气活性物质和 OAV 不同, OAV>1 的挥发性香气成分共有24种,其中烯炔类14种,醇类1种,醛类9种。其中花香、柠檬香并有木质香调的芳樟醇的 OAV 最高,均大于2000,16种柑橘果皮中杂柑类的芳樟醇 OAV>8000,对样品的香气贡献最大。样品中 OAV>1000 的挥发性香气物质还包括柑橘味的 *D*-柠檬烯、甜橘味、香脂气的 β -月桂烯以及柑橘、皂香的正辛醛。此外,特征香气在各品种间存在差异,春香中 OAV>1 的香气物质最多,为13种,两种甜橙及金盆柚最少,为7种;8个温州蜜柑类 OAV>1 的香气物质约为10种,而椪柑类约为11种。

宫本中 OAV 较高的是正癸醛、 α -水芹烯、苜蓿烯,赋予品种辛甜、柑橘味果香;油良香气活力值较高的香气成分较多,主要是 *L*-紫苏醛、 β -蒎烯、 β -荜品油烯、 γ -松油烯、 β -石竹烯,赋予品种紫苏、草本、松脂、柠檬、丁香、柑橘香气,在8种温州蜜柑中 β -金合欢烯为油良特有香气;山下红中 OAV 较高的正癸醛、 α -松油醇、(*S*)-(-)- α -蒎烯赋予品种柑橘甜香、紫丁香花香和松木、松针香;在8种温州蜜柑中(*Z*)- β -罗勒烯为大分四号独有的特征香气;日南一号 OAV 较高的物质为香茅醛、芳樟醇和(*S*)-(-)- α -蒎烯,具有玫瑰花香、柠檬香、松脂香。宫川中(*S*)-(-)-紫苏醛、 β -芹菜烯、 β -石竹烯的 OAV 较高,赋予品种樱桃、柑橘、丁香香气;尾张中 OAV 较高的是正辛醛、正癸醛、*L*-紫苏醛、松油烯、 α -律草烯,赋予品种柑橘、皂香、松木

树脂香和啤酒花香,且在8种温州蜜柑中正辛醛、 α -律草烯为其独有的特征香气;南柑20中 β -芹菜烯、*D*-柠檬烯、 γ -松油烯 OAV 较高。

2种椪柑香气物质 OAV 较相似,其中 OAV 较高的是正辛醛、 γ -松油烯、*D*-柠檬烯,赋予品种柑橘、柠檬、皂香;橙类中 OAV 较高的是具有柑橘香的柠檬醛和辛甜、柑橘味果香的正癸醛,同时锦红冰糖橙 OAV 较高的是正辛醛、 β -石竹烯赋予品种柑橘、丁香香气,纽荷尔脐橙 OAV 较高的是松油醇、(*S*)-(-)- α -蒎烯、桉烯,赋予品种海桐花香、松木香;(*S*)-(-)-紫苏醛、右旋香芹酮、 β -荜品油烯在春香中 OAV 较高,赋予品种樱桃香、柑橘香、薄荷和香菜香;香芹酚、百里酚、榄香醇赋予金盆柚草木花香、麝香草香;香茅醛、月桂醛、甜橙醛赋予克里曼丁红橘玫瑰花香、丁香紫罗兰香、橙香。

2.4 柑橘果皮品质综合评价

2.4.1 主成分分析 应用主成分分析对16种柑橘的18个指标进行分析,分析结果见表6,前5个主成分的累积方差贡献率达到88.824%,表明前5个主成分可反映原始变量的绝大部分信息,能够综合反映16个柑橘品种加工陈皮的营养品质特性,可以作为评价不同品种柑橘加工陈皮的综合指标。

利用方差最大法计算因子的载荷值,能够更好地解释各品质指标与主成分因子之间的关系,分析结果如表6所示。第1主成分贡献率为23.051%,主要反映总黄酮、总酚、辛弗林、橙皮苷等营养品质,第2主成分与橘皮素、川陈皮素、甜橙黄酮、挥发油等载荷最高且成正相关,因此把第1主成分和第2主成分命名为功能成分因子,总贡献率为45.114%;第3主成分贡献率为21.677%,与APC、DPPH 自由基清除能力、FARP 铁离子还原力、ABTS 自由基清除能力的载荷较高且成正相关,因此把第3主成分命名为抗氧化能力因子;第4、5主成分贡献率分别为15.064%、6.970%,主要代表醇类、酚类、酯醚类、烯类等香气物质,因此,将第4、5主成分命名为香气因子,累积贡献率为22.034%。累积方差贡献率由大到小为:功能成分因子>抗氧化能力因子>香气因子,可见,主要功能成分对陈皮的加工综合品质影响最大,其次是抗氧化能力、香气成分。

(续表5)

序号	香气物质	阈值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	香气描述	OAV																			
				GB	YL	SX	DF	RN	GC	WZ	NG	XN	ZM	JX	JH	NH	CX	JP	KL				
20	紫苏醇	7 000	花、草和木质香	0	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—		
21	梲香醇	100	草木花香	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.22	—	
22	茛烯	1.86	樟脑气味	3.73	2.24	—	3.17	—	—	—	—	—	—	4.76	—	—	—	—	—	—	2.90	—	
23	(S)-(-)- α -蒎烯	100	松木、针叶及树枝的香气	—	0.04	6.91	5.82	7.16	6.97	—	—	—	11.02	—	—	3.83	—	—	6.62	—	—	11.09	3.62
24	桉烯	980	/	0.17	0.20	—	0.15	0.15	0.16	0.12	—	—	0.54	1.24	0.08	0.77	1.53	—	—	—	—	—	1.62
25	β -蒎烯	140	柑橘香、草本香、松脂香	0.31	5.17	3.14	2.98	3.75	3.74	2.28	3.25	0.53	7.47	7.47	0.76	0.37	1.05	—	—	—	—	—	0.79
26	(-)- β -蒎烯	4 160	松木、树脂香气	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—
27	β -月桂烯	1.2	甜橘味、香气	1 587	1 766	1 303	—	1 397	1 490	1 216	—	—	33	2 662	2 166	19	2 473	1 612	1 809	1 612	1 809	1 326	—
28	β -芹烯	36	柑橘香气	—	—	—	—	—	4.59	—	5.46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.61	—	9.87
29	α -水芹烯	40	柑橘香气	6.75	3.47	5.27	2.55	5.16	5.59	—	5.77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.80	23.02
30	萜品油烯	200	柑橘香气	1.71	2.74	2.87	2.00	2.22	2.13	2.04	2.40	3.26	6.92	—	—	0.02	0.72	—	—	—	1.99	—	—
31	(Z)- β -罗勒烯	34	草香气息	—	—	—	13.79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	松油烯	80	松木树脂似的气味	2.05	2.49	80.54	1.93	86.45	—	87.42	2.04	4.01	—	—	0.77	—	—	—	—	—	2.53	—	0.69
33	γ -松油烯	1 000	柑橘、柠檬香气	6.01	9.04	—	6.91	—	7.88	—	7.63	9.71	13.47	—	—	—	—	—	—	—	6.64	11.81	—
34	D-柠檬烯	34	甜橘味、水果味	1 326	1 427	1 192	1 315	1 198	1 362	1 418	1 598	1 877	1 982	1 477	1 156	2 161	1 598	1 261	1 598	1 261	1 598	1 261	1 356
35	α -律草烯	160	啤酒花香气	—	—	—	—	—	—	1.12	—	0.03	0.08	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	0.07
36	β -金合欢烯	87	甜玫瑰香	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	0.08	0.04
37	β -石竹烯	64	丁香香气	3.15	3.56	2.02	2.72	2.27	2.67	1.21	1.79	0.06	0.02	0.59	0.73	0.72	8.99	9.51	0.67	8.99	9.51	0.67	—

注:OAV为化合物在糖柑皮中的浓度与在水中的阈值的比值;“—”表示未检出;“/”表示无香气描述;GB:官本,YL:油良,SX:山下红,DF:大分四号,RN:日南一号,GC:官川,WZ:尾张,NG:南柑,20,ZM:早蜜,IX:锦秀冰糖橙,JH:锦红冰糖橙,NH:纽荷兰脐橙,CX:春香,JP:金盆柑,KL:克里曼丁红橘。

表 6 旋转后因子载荷矩阵、特征值及贡献率

Table 6 Rotated factor loading, eigenvalues and variance contribution rates of principal components

指标	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
总黄酮	0.910	0.174	0.209	-0.096	0.135
总酚	0.855	-0.003	0.227	-0.208	-0.103
辛弗林	0.814	-0.144	0.446	-0.147	-0.142
橙皮苷	0.807	-0.228	0.105	-0.473	-0.047
烷类	0.750	0.033	-0.228	0.165	-0.324
醛酮类	-0.633	0.413	0.196	-0.276	-0.278
川陈皮素	0.015	0.949	0.261	-0.017	0.001
甜橙黄酮	-0.086	0.943	0.230	-0.100	-0.104
橘皮素	-0.029	0.930	0.316	-0.071	-0.076
挥发油	-0.234	0.684	0.403	0.479	-0.011
APC	0.154	0.304	0.933	0.026	-0.040
DPPH 自由基清除能力	0.079	0.199	0.909	0.092	-0.213
FARP 铁离子还原力	-0.019	0.375	0.852	0.090	-0.189
ABTS 自由基清除能力	0.310	0.244	0.813	-0.074	0.200
醇类	-0.034	0.019	0.093	0.945	0.116
酚类	-0.129	-0.093	0.001	0.944	-0.119
烯类	0.256	0.457	0.008	-0.508	0.446
酯醚类	-0.200	-0.158	-0.175	0.012	0.810
特征值	6.158	4.665	2.602	1.411	1.153
方差贡献率/%	23.051	22.063	21.677	15.064	6.970
累积方差贡献率/%	23.051	45.114	66.790	81.854	88.824

2.4.2 主成分得分及果皮品质综合得分 以不同主成分贡献率为权重, 根据各品种前 5 个主成分得分与相应权重乘积的累加和计算得到 16 种柑橘果皮营养品质综合得分。温州蜜柑在主成分 1 的得分最高, 尤其是日南一号、山下红的得分较高, 说明温州蜜柑与其它品种相比, 在总黄酮、总酚、辛弗林、橙皮苷等功能成分上具有优势; 椪柑类在主成分 2 的得分皆较高, 说明椪柑类果皮品质优势主要体现在橘皮素、川陈皮素、甜橙黄酮、挥发油等功能成分上。克里曼丁红橘在第 3 主成分的得分最高, 其次是辛女椪柑、南柑 20 和油良, 说明这 4 个品种在抗氧化能力上有优势; 杂柑类

春香在第 4、5 主成分得分较高, 金盆柚在第 4 主成分得分最高, 说明其在香气成分上品质较高; 3 种橙类在各主成分中得分均较低。柑橘果皮营养品质综合评价得分最高为椪柑类的早蜜椪柑、辛女椪柑, 其次是温州蜜柑中的油良、山下红、大分四号, 橙类的果皮营养品质综合得分最低; 8 种温州蜜柑中综合评分由高到低为油良>山下红>大分四号>南柑 20>宫川>日南一号>宫本>尾张。总体上 16 种柑橘果皮, 椪柑果皮营养品质综合得分最高, 其次是温州蜜柑, 杂柑、橙类的果皮营养品质最低, 说明椪柑果皮品质高于其它品种柑橘。

表 7 因子得分及柑橘果皮品质综合得分

Table 7 Principal component scores and tangerine peel comprehensive quality score

品种	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	综合得分	排名
宫本	0.32	-0.62	-0.18	-0.18	0.87	-0.08	10
油良	0.96	-0.58	0.88	-0.19	0.75	0.35	3
山下红	1.61	-0.33	-0.02	0.26	-0.84	0.31	4
大分四号	0.34	-0.67	0.64	-0.14	1.48	0.17	5
日南一号	2.00	0.00	-1.37	0.12	-1.04	0.12	8

(续表 7)

品种	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	综合得分	排名
宫川	0.78	0.06	-0.59	-0.57	0.72	0.03	9
尾张	-0.23	-0.48	0.10	-0.60	-0.40	-0.29	12
南柑 20	0.17	-0.54	0.98	-0.35	0.66	0.14	6
辛女椪柑	0.03	1.82	1.35	0.04	-0.37	0.77	2
早蜜椪柑	-0.04	2.95	0.22	0.00	0.18	0.79	1
锦秀冰糖橙	-0.62	-0.22	-1.17	-0.62	-0.75	-0.67	15
锦红冰糖橙	-1.26	-0.20	-0.88	-0.77	-1.67	-0.85	16
纽荷尔脐橙	-0.90	-0.05	-0.43	-0.58	-0.12	-0.46	13
春香	-1.47	0.17	-1.53	0.35	1.97	-0.50	14
金盆柚	-0.48	-0.40	-0.03	3.53	-0.43	0.13	7
克里曼丁红橘	-1.20	-0.93	2.02	-0.29	-1.00	-0.18	11

2.5 不同品种柑橘加工特性评价以及陈皮加工适宜性分析

如表 8 所示,不同品种柑橘的陈皮加工特性差异显著。果皮与果肉的结合松散度决定其开皮难易程度,而果皮的厚度影响反皮难易度。8 种温州蜜柑与其它柑橘品种开皮、反皮难易度有显著差异,且温州蜜柑果肉与果皮结合较松散,易分离,果皮厚薄适中,易反皮,加工特性较好;橙类果肉与果皮结合较紧密,不易开皮,果皮较厚,不易反皮,易造成果皮断裂,使成品形态不佳;杂柑果皮与果肉结合较松散,较易开皮,然而其果皮较厚,不易反皮;椪柑果皮与果肉结合较松散,然而其在加工过程中果皮较易破裂,不易开皮、反皮,这是因为柑橘的破裂过程受多种因素的影响,除了与柑橘的果皮厚度有关外,还与柑橘的果径、重量、含水率以及果皮组织等有关^[30]。形态是陈皮最

直观的外部特征,对消费者的选择有一定程度的影响,柑橘在加工陈皮的过程中,柑皮会发生颜色、形态的变化。不同的柑橘加工陈皮成品形态有显著差异,温州蜜柑的形态最佳。

如表 9 所示,通过标准化处理加工品质评价得分和 K-means 聚类分析得出不同品种柑橘陈皮加工适宜性。加工品质评价得分 Y , $-0.34 \sim 1.27$ 为适宜加工陈皮, Y 小于 -0.34 为不适宜陈皮加工。温州蜜柑和椪柑为宽皮柑橘,栽培面积广,产量高,果皮厚度中等且易剥,较耐贮运,16 种柑橘中温州蜜柑加工特性较好,其次是椪柑;橙类较为难剥皮,然而其有较强的适应性和较高的产量,经济效益显著,3 种橙类及 2 种杂柑虽不适宜加工成三瓣陈皮,但可以应用于香料、药品、化妆品、食品添加剂等。

表 8 16 种柑橘的陈皮加工特性差异

Table 8 Processing characteristics of citrus peel of 16 citrus samples

编号	品种	开皮难易程度	反皮难易程度	陈皮成品形态	总分
1	宫本	21.75 ± 1.92 ^e	23.25 ± 0.83 ^c	36.25 ± 1.09 ^d	81.25 ± 5.54 ^f
2	油良	20.25 ± 1.48 ^{de}	22.00 ± 1.58 ^c	36.00 ± 1.48 ^d	78.25 ± 4.82 ^{ef}
3	山下红	16.5 ± 1.12 ^d	21.50 ± 1.12 ^c	34.75 ± 1.80 ^d	70.75 ± 1.09 ^e
4	大分四号	20.75 ± 1.92 ^{de}	22.00 ± 1.22 ^c	37.25 ± 1.22 ^{cd}	79.75 ± 3.03 ^{ef}
5	日南一号	20.75 ± 1.92 ^e	23.50 ± 0.71 ^c	35.50 ± 0.87 ^d	78.75 ± 2.28 ^{ef}
6	宫川	21.75 ± 1.48 ^e	21.25 ± 1.09 ^c	35.50 ± 1.30 ^d	78.50 ± 2.96 ^{ef}
7	尾张	19.75 ± 2.17 ^{de}	21.50 ± 0.50 ^c	36.25 ± 0.83 ^{cd}	77.50 ± 1.12 ^{ef}
8	南柑 20	20.00 ± 1.14 ^{de}	20.50 ± 1.12 ^c	39.75 ± 1.22 ^{cd}	80.25 ± 2.86 ^f
9	辛女椪柑	19.25 ± 1.79 ^b	18.50 ± 3.35 ^b	32.75 ± 1.79 ^a	70.50 ± 2.87 ^b
10	早蜜椪柑	19.00 ± 1.73 ^b	17.00 ± 2.35 ^{ab}	31.75 ± 1.79 ^b	77.75 ± 3.56 ^c
11	锦秀冰糖橙	17.50 ± 1.50 ^{ab}	14.50 ± 1.50 ^{ab}	31.25 ± 1.30 ^{ab}	64.50 ± 2.69 ^a

(续表8)

编号	品种	开皮难易程度	反皮难易程度	陈皮成品形态	总分
12	锦红冰糖橙	17.00 ± 1.41 ^{ab}	16.25 ± 1.09 ^{ab}	30.75 ± 1.48 ^{ab}	64.25 ± 3.63 ^a
13	纽荷尔脐橙	16.75 ± 0.43 ^a	15.25 ± 0.83 ^a	31.25 ± 0.43 ^{ab}	63.50 ± 0.50 ^a
14	春香	20.50 ± 1.50 ^b	14.25 ± 1.30 ^{ab}	30.25 ± 1.79 ^{ab}	64.00 ± 2.55 ^a
15	金盆柚	20.50 ± 1.80 ^b	13.25 ± 0.43 ^{ab}	32.00 ± 0.71 ^b	67.50 ± 1.80 ^b
16	克里曼丁红橘	20.75 ± 0.43 ^b	21.25 ± 1.92 ^c	34.75 ± 1.64 ^c	75.50 ± 2.06 ^d
变异系数/%		34.76	41.80	22.13	30.66

注:同列不同小写字母表示组间差异性显著($P < 0.05$)。表9 不同柑橘的陈皮加工品质综合评价得分
K-means 聚类分析结果

Table 9 K-means cluster analysis of comprehensive quality evaluation scores of citrus peel from different citrus

品种	加工特性品质得分(Y)	适宜性
宫本	1.27	适宜
油良	0.81	适宜
山下红	-0.34	适宜
大分四号	1.04	适宜
日南一号	0.89	适宜
宫川	0.85	适宜
尾张	0.7	适宜
南柑 20	1.12	适宜
辛女椪柑	-0.07	适宜
早蜜椪柑	0.12	适宜
锦秀冰糖橙	-1.3	不适宜
锦红冰糖橙	-1.34	不适宜
纽荷尔脐橙	-1.46	不适宜
春香	-1.38	不适宜
金盆柚	-0.84	不适宜
克里曼丁红橘	-0.07	适宜

3 讨论

本试验首先以湖南主要栽培的16个不同柑橘品种为研究对象,对其陈皮加工适宜性进行分析评价。对柑橘果皮主要功能成分、抗氧化能力和挥发性香气成分等营养品质进行分析,利用主成分分析对这些营养品质进行综合评价。通过比较分析发现,不同品种柑橘果皮中主要功能成分、抗氧化能力和挥发性香气成分存在差异。通过主成分分析综合评价可以看出,评分越高,营养品质越好,加工适宜性越好,温州蜜柑和椪柑的综合评价得分较高。

本研究未考虑气候和产地对原料的影响,且所采用的柑橘种类和品种较少,在后续研究中,可

以增加不同产地和品种的柑橘,并对陈皮基原材料连续3年的加工品质相关指标进行测定,使评价结果更加准确。此外,国内外对陈皮的研究主要集中于1个或几个常见品种,且侧重于分析多年陈皮的营养品质,对加工陈皮原料的研究尚少,对不同品种柑橘皮的陈皮加工适宜性研究尚缺。

4 结论

本试验对湖南地区的16个柑橘品种陈皮加工适宜性进行分析,对其果皮的主要功能成分、抗氧化能力、挥发性香气成分进行分析,利用主成分分析实现果皮品质综合评价,其中,8种温州蜜柑、椪柑的果皮综合品质最高;柑橘果皮中营养品质在陈皮加工综合品质评价中占重要位置,其次是抗氧化能力和香气成分;从加工特性对陈皮加工品质进行分析,温州蜜柑的加工品质最好,其次是椪柑;采用主成分分析对柑橘果皮品质进行综合评价,可为柑橘优势品种的陈皮加工,以及为深度开发柑橘资源奠定基础。

参 考 文 献

- [1] 刘雪峰,杨梅,向莘莘,等.柑橘果皮重要成分及其应用研究进展[J/OL].食品与发酵工业:1-10(2022-11-30)[2023-04-24].<https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.033939>.
LIU X F, YANG M, XIANG P W, et al. Research progress on important components of citrus peel and their application[J/OL]. Food and Fermentation Industries: 1-10 (2022-11-30)[2023-04-24]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.033939>.
- [2] CHEN X M, TAIT A R, KITTS D D. Flavonoid composition of orange peel and its association with antioxidant and anti-inflammatory activities[J]. Food

- Chemistry, 2017, 218: 15–21.
- [3] HO S C, KUO C T. Hesperidin, nobiletin, and tangeretin are collectively responsible for the anti-neuroinflammatory capacity of tangerine peel (*Citri reticulatae pericarpium*)[J]. Food and Chemical Toxicology, 2014, 71: 176–182.
- [4] YU Z Y, WU Y L, MA Y J, et al. Systematic analysis of the mechanism of aged citrus peel (Chenpi) in oral squamous cell carcinoma treatment via network pharmacology, molecular docking and experimental validation [J]. Journal of Functional Foods, 2022, 91: 105012.
- [5] GUO J J, TAO H L, CAO Y, et al. Prevention of obesity and type 2 diabetes with aged citrus peel (Chenpi) extract[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(10): 2053–2061.
- [6] FU M Q, ZOU B, AN K J, et al. Anti-asthmatic activity of alkaloid compounds from *Pericarpium Citri Reticulatae* (*Citrus reticulata* ‘Chachi’)[J]. Food & Function, 2019, 10(2): 903–911.
- [7] 傅曼琴, 肖更生, 吴继军, 等. 广陈皮促消化功能物质基础的研究[J]. 中国食品学报, 2018, 18(1): 56–64.
- FU M Q, XIAO G S, WU J J, et al. Studies on chemical basis of digestion promoting function of *Pericarpium Citri Reticulatae* (*Citrus reticulata* ‘Chachi’)[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(1): 56–64.
- [8] CHEN Y, PAN H L, HAO S X, et al. Evaluation of phenolic composition and antioxidant properties of different varieties of Chinese citrus[J]. Food Chemistry, 2021, 364: 130413.
- [9] 国家药典委员会. 中国药典[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 199
- China Pharmacopoeia Committee. Chinese Pharmacopoeia [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020: 199.
- [10] LI Y, LI Z, CHEN B, et al. Ultrasonic assisted extraction, characterization and gut microbiota-dependent anti-obesity effect of polysaccharide from *Pericarpium Citri Reticulatae* ‘Chachiensis’[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023, 95: 106383.
- [11] ZOU J M, WANG J J, YE W L, et al. *Citri Reticulatae Pericarpium* (Chenpi): A multi-efficacy pericarp in treating cardiovascular diseases[J]. Biomedicines & Pharmacotherapy, 2022, 154: 113626.
- [12] 万利秀, 肖更生, 徐玉娟, 等. 不同品种柑橘皮中黄酮化合物含量及抗氧化性分析[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(4): 73–77.
- WANG L X, XIAO G S, XU Y J, et al. Study on the flavonoids and their antioxidant activities in citrus peel of different varieties[J]. Food and Fermentation Industries, 2011, 37(4): 73–77.
- [13] 余祥英, 陈晓纯, 李玉婷, 等. 陈皮挥发油组成分析及其单体的抗氧化性研究[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(9): 245–252.
- YU X Y, CHEN X C, LI Y T, et al. Chemical composition of volatile oil from *Citri reticulatae pericarpium* and its antioxidant activity analysis [J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(9): 245–252.
- [14] 李绮丽, 孙俊杰, 单杨, 等. 不同柑橘品种全果榨汁适宜性分析[J]. 食品科学, 2019, 40(13): 36–44.
- LI Q L, SUN J J, SHAN Y, et al. Suitability evaluation of different citrus varieties for whole fruit juice processing[J]. Food Science, 2019, 40(13): 36–44.
- [15] 刘伟, 袁洪燕, 苏东林, 等. 不同柑橘品种及保健品中辛弗林含量的比较[J]. 湖南农业科学, 2016(12): 61–65.
- LIU W, YUAN H Y, SU D L, et al. Comparison on the content of synephrine in different varieties of citrus and dietary supplements[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2016(12): 61–65.
- [16] 吴梅青, 陈丹, 李俊雅. 不同提取方法对柑橘皮总黄酮及其抗氧化活性的影响[J]. 中国林副特产, 2017, 149(4): 5–8.
- WU M Q, CHEN D, LI J Y. Effect of different extraction methods on the content of total flavonoids compound and its antioxidant activity in citrus peels[J]. Forest By-Product and Speciality in China, 2017, 149(4): 5–8.
- [17] 李想, 付复华, 潘兆平, 等. 湘式柑普茶-湘柑茶主要化学成分及挥发性成分分析[J]. 食品与机械, 2021, 37(8): 16–23, 62.
- LI X, FU F H, PAN Z P, et al. Analysis of the main chemical and volatile component of Xianggan tea-style Ganpu tea[J]. Food & Machinery, 2021, 37(8): 16–23, 62.
- [18] REN J N, TAI Y N, DONG M, et al. Characterisation of free and bound volatile compounds from six different varieties of citrus fruits[J]. Food Chem-

- istry, 2015, 185: 25–32.
- [19] ZOU Z, XI W P, HU Y, et al. Antioxidant activity of citrus fruits[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 885–896.
- [20] 罗政, 郭媛媛, 陈飞平, 等. 广陈皮原料茶枝柑与其他典型柑橘成分差异分析[J]. 热带作物学报. 2019, 40(1): 174–179.
LUO Z, GUO Y Y, CHEN F P, et al. Difference between ingredients of *Citrus chachiensis* Tanaka and other typical citrus[J]. Chinese Journal of Tropical Crops. 2019, 40(1): 174–179.
- [21] 李颖诗. 新会陈皮化学成分分析及提取工艺研究[D]. 佛山: 佛山科学技术学院, 2020.
LI Y S. Study on chemical composition and extraction technology of Xinhui tangerine peel[D]. Foshan: Foshan University, 2020.
- [22] 胡志军, 陈建秋. HPLC测定不同基原陈皮药材中橙皮苷含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(10): 95–98.
HU Z J, CHEN J Q. Content determination of hesperidin from different kinds of *Pericarpium Citri Reticulatae* by HPLC[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2012, 18(10): 95–98.
- [23] 宋玉鹏, 陈海芳, 谭舒舒, 等. 不同陈皮来源药材中橙皮苷、川陈皮素、橘皮素和辛弗林的含量比较[J]. 时珍国医国药, 2017, 28(9): 2061–2064.
SONG Y P, CHEN H F, TAN S S, et al. A comparative study on content of hesperidin, nobiletin, tangeretin and synephrine in *Pericarpium Citri Reticulatae* from different varieties[J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research, 2017, 28(9): 2061–2064.
- [24] 邹继伟, 胡海娥, 李学莉, 等. 陈皮生物活性成分及其保健功能研究进展[J]. 饮料工业, 2021, 24(6): 68–72.
ZOU J W, HU H E, LI X L, et al. Research progress in bioactive components and their health-care function of *Citri Reticulatae Pericarpium* [J]. Beverage Industry, 2021, 24(6): 68–72.
- [25] YI L Z, DONG N P, LIU S, et al. Chemical features of *Pericarpium Citri Reticulatae* and *Pericarpium Citri Reticulatae* viride revealed by GC-MS metabolomics analysis[J]. Food Chemistry, 2015, 186: 192–199.
- [26] 黄泽浩, 金铮华, 毕晓艺, 等. 9种柑橘果实品质及抗氧化能力差异分析[J]. 四川农业大学学报, 2023, 41(3): 409–415.
HUANG Z H, JIN Z H, BI X Y, et al. Analysis of differences in fruit quality and antioxidant capacity of nine citrus varieties[J]. Journal of Sichuan Agricultural University, 2023, 41(3): 409–415.
- [27] 刘阳, 臧文静, 梁潇, 等. 23个柑橘品种果实油胞层类黄酮组分鉴定与抗氧化活性研究[J]. 中国食品学报, 2022, 22(12): 234–246.
LIU Y, ZANG W J, LIANG X, et al. Identification of flavonoids from the flavedo of 23 citrus cultivars fruit and their antioxidant activity[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(12): 234–246.
- [28] 于杰, 侯诗夏, 吴洪梅, 等. 重庆地方名柚果肉酚类物质含量及其抗氧化活性分析[J]. 食品科学, 2016, 37(12): 83–88.
YU J, HOU S X, WU H M, et al. Phenolic compositions and antioxidant capacity of the fruit pulp of popular pomelo cultivars in Chongqing[J]. Food Science, 2016, 37(12): 83–88.
- [29] ZHANG W L, CHEN T T, YAN J M, et al. Tracing the production area of citrus fruits using aroma-active compounds and their quality evaluation models[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(2): 517–526.
- [30] 鲍黄贵. 基于机器人采摘的柑橘力学特性分析及柑橘贮藏期品质变化研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2009.
BAO H G. Studies on mechanical properties of orange in response to robotic harvesting and quality changes during storage[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2009.

Suitability Analysis of 16 Citrus Varieties for Processing *Pericarpium Citri Reticulatae* in Hunan Province

Wang Xue^{1,2}, Pan Zhaoping², Chen Jiangxu^{1,2}, Li Tao², He Shuang², Fu Fuhua^{1,2*}

(¹Longping Branch, College of Biology, Hunan University, Changsha 410125

²Research Institute of Agricultural Products Processing, Hunan Academy of Agricultural Science, Changsha 410125)

Abstract This study aimed to investigate the suitability of tangerine peel processing for 16 citrus varieties in Hunan Province and to establish a comprehensive evaluation method of tangerine peel processing quality. The nutritional qualities of the main functional components, antioxidant capacity and volatile aroma components of 16 kinds of tangerine peel were analyzed by UPLC, colorimetric and GC-MS methods, and the processing qualities were comprehensively evaluated by principal component analysis. The results showed that there were significant differences in the contents of main functional components and antioxidant capacity of 16 kinds of tangerine peel. The contents of total phenol (28.91 mg/g DW), total flavonoid (17.61 mg/g DW), hesperidin (98.64 mg/g DW) and synephrine (12.71 mg/g DW) in the peel of Wenzhou mandarin were the highest. The contents of sinensetin (2.29 mg/g DW), nobiletin (5.26 mg/g DW), tangerine (6.20 mg/g DW) and volatile oil (8.95%) in Ponkan were the highest. The scavenging ability against DPPH radical of Clementinen radical was the strongest (30.81 $\mu\text{mol Trolox/g DW}$), and the scavenging ability against ABTS radical of Yura radical was the strongest (43.27 $\mu\text{mol Trolox/g DW}$). The reducing power of FRAP and APC of Ponkan was the strongest, respectively 47.46 $\mu\text{mol Trolox/g DW}$ and 96.52%. A total of 81 volatile aroma components were detected in 16 kinds of tangerine peel, and different samples contained a variety of unique volatile aroma components. The main aroma components of tangerine peel were β -laurene, Linalool and *D*-limonene. Five principal components were extracted by principal component analysis, and the cumulative variance contribution rate reached 88.824%. Results showed that the main functional components had the greatest influence on the processing integrated quality of Chenpi, followed by aroma components and antioxidant capacity. Ponkan and Wenzhou mandarin had the highest comprehensive scores of peel quality. Finally, the processing characteristics of 16 citrus peels were classified as suitable and unsuitable by K-means cluster analysis, and the processing quality of Wenzhou mandarin and Ponkan was the best. This study can provide reference for the search of high bioactive citrus peel suitable for processing and the use of both medicine and food, and provide reference for the development and utilization of tangerine peel products, raw material selection and quality evaluation.

Keywords citrus; *Pericarpium Citri Reticulatae*; volatile compounds; quality evaluation; principal component analysis