

# 不同晚熟柑橘中酚类物质的含量检测及分析

## Determination and content analysis of phenolic compounds in different late-maturing citrus of China

张 静<sup>1,2,3,4</sup> 朱丽莎<sup>1,2,3,4</sup> 张耀海<sup>1,2,3,4</sup>

ZHANG Jing<sup>1,2,3,4</sup> ZHU Li-sha<sup>1,2,3,4</sup> ZHANG Yao-hai<sup>1,2,3,4</sup>

赵 静<sup>1,2,3,4</sup> 董 超<sup>1,2,3,4</sup> 焦必宁<sup>1,2,3,4,5,6</sup>

ZHAO Jing<sup>1,2,3,4</sup> DONG Chao<sup>1,2,3,4</sup> JIAO Bi-ning<sup>1,2,3,4,5,6</sup>

(1. 西南大学柑桔研究所, 重庆 400712; 2. 农业农村部柑桔产品质量安全风险评估实验室, 重庆 400712;  
3. 中国农业科学院柑桔研究所, 重庆 400712; 4. 农业农村部柑桔及苗木质量监督检验测试中心, 重庆 400712;  
5. 国家柑桔工程技术研究中心, 重庆 400712; 6. 柑桔学重庆市重点实验室, 重庆 400712)

(1. Citrus Reserch Institute, Southwest University, Chongqing 400712, China; 2. Laboratory of Risk Assessment for Citrus Quality and Safety, Ministry of Agriculture, Chongqing 400712, China; 3. Citrus Reserch Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Chongqing 400712, China; 4. Quality Supervision and Testing Center for Citrus and Seedling, Ministry of Agriculture, Chongqing 400712, China; 5. National Center for Citrus Engineering, Chongqing 400712, China; 6. Chongqing Key Laboratory of Citrus, Chongqing 400712, China)

**摘要:**采用超高效液相色谱 (ultra-performance liquid chromatography, UPLC) 对 9 种晚熟柑橘 (沃柑、春见、大雅柑、不知火、默科特、红肉脐橙、伦晚脐橙、红翠 2 号和塔罗科血橙) 中的主要酚类物质 (13 种类黄酮和 7 种酚酸) 进行测定, 分析比较不同品种柑橘果皮、果肉和果汁 (柑橘原汁) 中酚类物质种类和含量的差异。结果表明: 9 个柑橘品种的果皮、果肉、果汁中, 类黄酮均以橙皮苷为主, 酚酸以阿魏酸为主, 且果皮中多甲氧基黄酮含量丰富。在 9 个柑橘品种果汁中, 春见的橙皮苷、咖啡酸含量最高。果肉中, 沃柑中阿魏酸、咖啡酸、芥子酸含量最高, 塔罗科血橙的橙皮苷、对香豆酸含量最高。果皮中, 默科特的芸香柚皮苷、川皮苷、阿魏酸含量最高。杂柑果皮中咖啡酸、阿魏酸及川皮苷含量高于橙类。晚熟柑橘含有丰富的酚类物质, 并呈现显著的多样性。

**关键词:**晚熟柑橘; 超高效液相色谱; 类黄酮; 酚酸

**Abstract:** In order to provide scientific basis for the utilization of citrus resource and improvement of comprehensive utilization value of fruits, the ultra-performance liquid chromatography (UPLC) was

used to determine the main phenolic substances (flavonoid and phenolic acids) in nine Chinese late-maturing citrus. The different phenolic compounds and their contents were analyzed in pulp, juice and peel. The results showed that flavonoids were mainly hesperidin in the parts of the nine citrus varieties, and phenolic acids were mainly ferulic acid, and the content of PMFs in the pericarp was rich. In the juice of nine citrus, the contents of hesperidin and caffeic acid in Chunjian juice was the highest. In the pulp of nine citrus, the highest contents of ferulic acid, caffeic acid and sinapic acid were found in WO, and the contents of hesperidin and p-coumaric acid in tarocco blood orange were the highest. The contents of narirutin, nobiletin and ferulic acid in mercotte peel were the highest. The quantity of caffeic acid, ferulic acid and nobiletin in the peel of the hybrid citrus was higher than that in mandarin orange. Late-ripening citrus was rich in phenolic compounds showing significant diversity, and should be scientifically utilized for their respective characteristics.

**Keywords:** late-maturing citrus; UPLC; flavonoids; phenolic acid

**基金项目:** 农业农村部现代农业 (柑桔) 产业技术体系建设专项 (编号: CARS-26); 国家柑橘及热带作物产品质量安全风险评估专项 (编号: GJFP2018004)

**作者简介:** 张静, 女, 西南大学在读硕士研究生。

**通信作者:** 焦必宁 (1964—), 男, 西南大学研究员, 本科。

E-mail: jiaobining@cric.cn

**收稿日期:** 2018-08-09

中国是主要的柑橘生产国, 柑橘栽培面积及产量均居世界首位, 但中国柑橘产业仍存在早、中、晚熟品种不配套、上市期集中、加工业滞后等问题。晚熟柑橘每年 1~5 月成熟上市, 是调整柑橘品种结构、满足市场周年鲜果供应的重要品种<sup>[1]</sup>。重庆利用三峡库区冬季无明显冻害、柑橘可安全越冬的优势<sup>[2]</sup>, 大力发展晚熟柑橘, 正逐步成为中国最大的晚

熟鲜食柑橘基地。柑橘中含有丰富的酚类物质,主要为类黄酮和酚酸<sup>[3]</sup>。研究<sup>[4-5]</sup>表明,酚类物质具有较强的生物活性,即抗氧化、抗炎及抗癌等保健、医疗作用。因此,酚类物质的含量与分布也是评估柑橘果实及加工品(以果汁为主)品质的重要指标,并广泛应用于品种识别、功能性食品开发和果汁掺假鉴定等领域。

柑橘中酚类物质的研究多集中在果实上,果肉作为鲜食部分,果皮和果汁作为重要的加工品<sup>[6-8]</sup>。常见的检测柑橘中酚类物质的方法有高效液相色谱法(High-performance liquid chromatography, HPLC)<sup>[9]</sup>及超高效液相色谱<sup>[10-11]</sup>等方法。吴桂萍<sup>[12]</sup>对柑橘果皮及果汁中主要类黄酮成分进行检测,结果发现橙皮苷含量丰富,果皮中多甲氧基黄酮(poly-methoxylated flavones, PMFs)分布也较为广泛。Barreca等<sup>[8]</sup>利用 HPLC-MS-MS 鉴定了桑吉奈落血橙汁和塔罗科血橙汁中 12 种类黄酮,除橙皮苷和芸香柚皮苷外,其他物质含量均较低。黄胜佳等<sup>[13]</sup>运用 HPLC 分析四川地区 8 个晚熟柑橘品种中 4 种类黄酮和 6 种酚酸,仅在果肉中检测到芦丁及少量柚皮苷,提取酚酸仅为含量较少的自由酚酸,未对含量最丰富的橙皮苷和可溶酯化酚酸进行测定,而且测定时间较长。

本试验拟以重庆地区 9 个主栽晚熟柑橘品种为研究材料,采用快速、高效、分离效果更好的 UPLC-PDA<sup>[14-16]</sup>检测柑橘果皮、果肉、果汁中 13 种类黄酮(包括 3 种 PMFs)、7 种酚酸(可溶酯化酚酸)的含量与分布,旨在为优良晚熟柑橘品种选育、柑橘汁等加工品的质量控制、柑橘皮等废弃物的合理有效利用提供理论依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 材料与试剂

晚熟柑橘:主要种植区重庆三峡库区采集 9 个栽培品种,分别为沃柑、春见、大雅柑、不知火、默科特、红肉脐橙、伦晚脐橙、红翠 2 号及塔罗科血橙,随机采取成熟无病害的柑橘果实 2~3 kg。样品详细信息见表 1。

柚皮苷(99.0%)、橙皮苷(98.0%)、咖啡酸(99.8%):德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;

表 1 柑橘样品信息

Table 1 Citrus sample information

品种名称	类型	品种来源	采样地点
沃柑	杂柑	“坦普尔”橘橙×“丹西”红橘	重庆忠县
春见	杂柑	清见橘橙×F-2432 柑	重庆忠县
大雅柑	杂柑	清见橘橙×新生系 3 号椪柑	重庆忠县
默科特	杂柑	橘×甜橙	重庆长寿区
不知火	杂柑	清见橘橙×中野 3 号椪柑	重庆忠县
伦晚脐橙	脐橙	华盛顿脐橙的晚熟芽变	重庆云阳
红翠 2 号	脐橙	奉节 72-1 脐橙芽变优系选育	重庆奉节县
红肉脐橙	脐橙	华盛顿脐橙芽变而来	重庆奉节县
塔罗科血橙	血橙	塔罗科脐橙的一种	重庆万州区

圣草枸橼苷、芸香柚皮苷、新橙皮苷、野漆树苷、香草草苷、枸橼苷、橙皮素、柚皮素、桔皮素、甜橙黄酮、川皮苷、*p*-香豆酸、芥子酸、阿魏酸:纯度>95%,美国 Chroma Dex 公司;

原儿茶酸:纯度>95%,上海源叶生物科技有限公司;

对羟基苯甲酸:纯度>97%,中国食品药品检定研究院;

香草酸:98.0%,中国药品生物研制检定所;

甲醇、二甲亚砜、乙酸乙酯、甲基叔丁基醚:色谱纯,德国 CNW Technologies 公司;

丙酮、乙酸和甲酸:色谱纯,重庆川东化工(集团)有限公司;

氢氧化钠和盐酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

#### 1.1.2 主要仪器

超高效液相色谱仪:ACQuity 型,美国 Waters 公司;

超声波清洗器:KQ5200DE 型,江苏昆山市超声仪器有限公司;

摇床:KS260 型,德国 IKA 公司;

高速冷冻离心机:Sigma 3K15 型,美国 Sigma 公司;

超纯水器:Millipore 型,美国 Millipore 公司;

氮吹仪:WD-12 型,杭州奥盛仪器有限公司。

### 1.2 方法

1.2.1 样品前处理 用干净纱布轻轻擦去柑桔样品表面附着物,采用对角线分割法,取对角部分,一部分将果皮和果肉分开(宽皮橘和甜橙的果肉保留囊衣,剔除种子),切碎、混匀,放入平行研磨仪中制成匀浆,放入分装容器中;其他部分手工榨汁,果汁用两层纱布过滤,塑料瓶装。将样品保存于-20℃冰箱中备用。

参照龚蕾<sup>[17]</sup>的方法提取类黄酮及酚酸,果汁提取步骤参照果肉。

1.2.2 标准溶液的配制 准确称取类黄酮和酚酸标准物质各 5.00 mg,用甲醇分别溶解,定容于 5.00 mL 棕色容量瓶中,配制成 1 000 mg/L 的标准品母液。将上述母液按照要求分别稀释到相应的浓度。按下述色谱条件测定,以峰面积为纵坐标,标样质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。

1.2.3 类黄酮的色谱条件 色谱柱:ACQUITY UPLC BEH C18 分析柱(1.7 μm,2.1 mm×100 mm);柱温 35℃;进样量 3.0 μL。流动相:0.2%乙酸水溶液(A)和甲醇(B),梯度洗脱;流速:0.30 mL/min。波长扫描范围 200~400 nm,定量波长为 283 nm(甜橙黄酮、桔皮素、川皮苷)和 330 nm(其他 10 种类黄酮)。根据保留时间及特征吸收光谱与标准品对照定性,外标法定量。

1.2.4 酚酸的色谱条件 色谱柱:ACQUITY UPLC BEH C18 分析柱(1.7 μm,2.1 mm×100 mm);柱温 35℃;进样量 3.0 μL。流动相:3%甲酸(A)和甲醇(B),梯度洗脱;流速为 0.30 mL/min。波长扫描范围 210~400 nm,定量波长为 320 nm(咖啡酸、对香豆酸、阿魏酸、芥子酸)和 260 nm(原儿茶酸、对羟基苯甲酸、香草酸),根据保留时间及特征吸收光谱与标准品对照定性,外标法定量。

### 1.3 数据分析

数据表示为 4 次重复的平均值±标准偏差。采用 Excel

2010、SPSS 20.0、Origin Pro 9.1 软件统计数据、绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 标准图谱

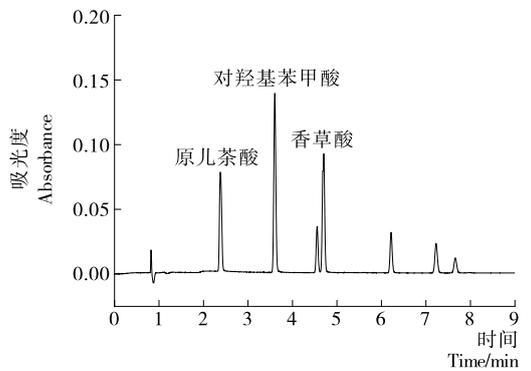
类黄酮标液色谱图见图 1, 线性范围为 0.005 ~ 50.000 mg/L, 线性关系系数在 0.999 8 以上, 测定精密性、稳定性、重复性、回收率及相对偏差良好 (RSD < 3%)。

酚酸标液和样品色谱图见图 2。线性范围为 0.01 ~ 50.00 mg/L, 线性关系系数在 0.999 5 以上, 精密性、稳定性、重复性、回收率及相对偏差良好 (RSD < 3%)。

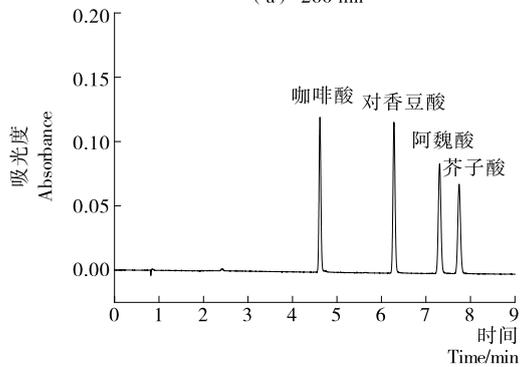
### 2.2 晚熟柑橘中类黄酮物质含量

2.2.1 果汁中类黄酮含量 目前, 已从柑橘属中分离鉴定出的类黄酮有 60 多种, 主要分为黄酮酮、黄酮和花色苷 3 类, 而黄酮酮是柑桔果实中含量最丰富的黄酮类化合物<sup>[18]</sup>。

不同柑橘品种果汁中类黄酮含量存在差异 ( $P < 0.05$ )。9 种柑橘果汁中类黄酮总含量为 180.83 ~ 576.78 mg/kg · FW (表 2), 类黄酮总量最高的春见是红翠 2 号的 3.1 倍。9 种柑橘中均含有橙皮苷、芸香柚皮苷、香风草苷, 以及含量极低的川皮苷和甜橙黄酮, 均未检测到圣草枸橼苷、柚皮苷、新橙皮苷和枸橼苷。橙皮苷占 13 种类黄酮平均总含量分别为: 杂柑 (64.6%)、脐橙 (73.3%)、血橙 (84.9%), 平均含量为 418.23 mg/kg · FW, 与文献<sup>[19]</sup>结果一致, 其中春见最高达 446.90 mg/kg · FW。



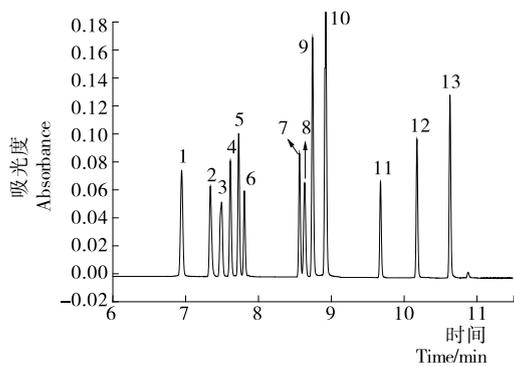
(a) 260 nm



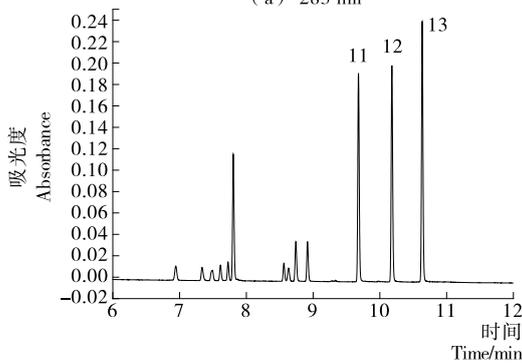
(b) 320 nm

图 2 7 种酚酸标准混合溶液和样品的超高效液相色谱图

Figure 2 UPLC chromatograms of 7 phenolic acids at 260, 320 nm



(a) 283 nm



(b) 330 nm

1. 圣草枸橼苷 2. 芸香柚皮苷 3. 柚皮苷 4. 橙皮苷 5. 新橙皮苷 6. 野漆树苷 7. 香风草苷 8. 枸橼苷 9. 柚皮素 10. 橙皮素 11. 甜橙黄酮 12. 川皮苷 13. 桔皮素

图 1 13 种类黄酮标准混合溶液的超高效液相色谱图

Figure 1 UPLC chromatograms of 13 flavonoids at 283, 330 nm

2.2.2 果肉中类黄酮含量 不同柑橘品种果肉中类黄酮含量存在差异 ( $P < 0.05$ )。9 种柑橘果肉中类黄酮总含量为 946.27 ~ 2 223.83 mg/kg · FW (表 3), 类黄酮总含量最高的塔罗科血橙是默科特的 2.7 倍。9 种柑橘中均含有橙皮苷、芸香柚皮苷和香风草苷, 3 种 PMFs 也均有检出, 但含量较低 (< 2.73 mg/kg · FW), 均未检测出柚皮苷、新橙皮苷和枸橼苷。橙皮苷占 13 种类黄酮平均总含量分别为: 杂柑 (69.4%)、脐橙 (75.6%)、血橙 (86.3%), 平均含量为 1 024.6 mg/kg · FW, 其中塔罗科血橙含量高达 1 919.26 mg/kg · FW, 显著高于其他品种, 与 Cano 等<sup>[20]</sup>的结果一致 (1 047 mg/kg · FW)。伦晚脐橙中香风草苷含量最高, 为 146.07 mg/kg · FW, 是大雅柑的 8.16 倍。

2.2.3 果皮中类黄酮含量 不同柑橘品种果皮中类黄酮含量存在差异 ( $P < 0.05$ )。9 种柑橘果皮中类黄酮总含量为 4 598.95 ~ 7 905.27 mg/kg · FW (表 4), 其平均总含量是果肉的 4.35 倍, 果汁的 14.73 倍。杂柑、甜橙和血橙均含有橙皮苷、芸香柚皮苷和香风草苷 3 种。橙皮苷仍为主要的类黄酮, 在 13 种类黄酮平均总含量中占比分别为: 杂柑 (73.8%)、脐橙 (84.0%)、血橙 (78.2%)。芸香柚皮苷在 9 种柑橘果皮中含量变幅为 269.85 ~ 1 547.86 mg/kg · FW, 默科特果皮含量显著高于其他品种, 是红翠 2 号的 5.7 倍。除伦晚脐橙和红翠 2 号, 野漆树苷其他品种中都有检出。PMFs 作为柑橘中的特征物质及重要生物活性成分<sup>[21]</sup>, 在果皮中含量丰富 (233.8 ~ 619.4 mg/kg · FW), 川皮苷为主要的 PMFs, 平均含量达到 247.57 mg/kg · FW; 各柑橘果皮中的 PMFs 含量

表2 不同晚熟柑桔果汁中类黄酮的含量<sup>†</sup>

Table 2 The contents of flavonoids in juice of different late-maturing citrus (*n*=4) mg/kg·FW

品种	橙皮苷	芸香柚皮苷	香花草苷	圣草枸橼苷	柚皮苷	野漆树苷	枸橼苷
沃柑	313.58±21.81 <sup>cd</sup>	111.13±7.06 <sup>c</sup>	75.10±11.37 <sup>b</sup>	ND	ND	1.50±0.10 <sup>a</sup>	ND
春见	446.90±32.67 <sup>a</sup>	87.88±6.31 <sup>d</sup>	19.29±5.09 <sup>d</sup>	ND	ND	0.59±0.09 <sup>c</sup>	ND
大雅柑	336.32±6.06 <sup>bc</sup>	81.41±3.74 <sup>d</sup>	13.13±0.92 <sup>d</sup>	ND	ND	ND	ND
默科特	295.45±20.49 <sup>d</sup>	192.86±17.16 <sup>a</sup>	86.13±10.03 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	ND
不知火	157.23±3.18 <sup>f</sup>	138.03±6.3 <sup>b</sup>	36.62±2.72 <sup>c</sup>	ND	ND	ND	ND
伦晚脐橙	353.21±17.52 <sup>b</sup>	127.61±5.88 <sup>b</sup>	32.97±6.94 <sup>c</sup>	ND	ND	ND	ND
红翠2号	123.94±3.62 <sup>f</sup>	41.23±0.66 <sup>f</sup>	15.27±0.86 <sup>d</sup>	ND	ND	ND	ND
卡拉脐橙	198.70±9.97 <sup>e</sup>	64.84±0.41 <sup>c</sup>	20.81±1.34 <sup>d</sup>	ND	ND	0.78±0.11 <sup>b</sup>	ND
塔罗科血橙	319.69±36.54 <sup>cd</sup>	39.88±6.18 <sup>f</sup>	16.55±2.52 <sup>d</sup>	ND	ND	0.47±0.13 <sup>d</sup>	ND

品种	新橙皮苷	柚皮素	橙皮素	甜橙黄酮	川皮苷	桔皮素
沃柑	ND	0.27±0.04 <sup>b</sup>	ND	0.52±0.17 <sup>a</sup>	1.36±0.38 <sup>a</sup>	0.28±0.11 <sup>b</sup>
春见	ND	ND	ND	0.39±0.09 <sup>ab</sup>	0.63±0.15 <sup>b</sup>	0.11±0.04 <sup>c</sup>
大雅柑	ND	ND	ND	0.29±0.15 <sup>bc</sup>	0.32±0.05 <sup>b</sup>	0.06±0.02 <sup>c</sup>
默科特	ND	ND	ND	0.18±0.11 <sup>cd</sup>	1.54±0.78 <sup>a</sup>	0.63±0.27 <sup>a</sup>
不知火	ND	ND	ND	0.20±0.10 <sup>cd</sup>	0.31±0.05 <sup>b</sup>	ND
伦晚脐橙	ND	ND	ND	0.10±0.05 <sup>d</sup>	0.13±0.03 <sup>b</sup>	0.05±0.01 <sup>c</sup>
红翠2号	ND	ND	ND	0.11±0.04 <sup>d</sup>	0.28±0.44 <sup>b</sup>	ND
卡拉脐橙	ND	0.44±0.07 <sup>a</sup>	1.50±0.28 <sup>a</sup>	0.12±0.05 <sup>d</sup>	0.20±0.09 <sup>b</sup>	ND
塔罗科血橙	ND	ND	ND	0.06±0.02 <sup>d</sup>	0.10±0.05 <sup>b</sup>	ND

† 同列不同字母表示列组间有显著差异(P<0.05);ND. 未检出。

表3 不同晚熟柑桔果肉中类黄酮的含量<sup>†</sup>

Table 3 The contents of flavonoids inflesh of different late-maturing citrus (*n*=4) mg/kg·FW

品种	橙皮苷	芸香柚皮苷	香花草苷	圣草枸橼苷	柚皮苷	野漆树苷	枸橼苷
沃柑	994.49±10.28 <sup>d</sup>	356.11±3.39 <sup>b</sup>	105.62±5.54 <sup>b</sup>	0.14±0.02 <sup>cd</sup>	ND	2.90±0.12 <sup>b</sup>	ND
春见	974.28±36.61 <sup>d</sup>	213.69±11.06 <sup>g</sup>	21.27±3.78 <sup>c</sup>	0.69±0.18 <sup>a</sup>	ND	0.82±0.17 <sup>cd</sup>	ND
大雅柑	879.75±5.93 <sup>e</sup>	223.37±6.99 <sup>fg</sup>	17.91±1.43 <sup>c</sup>	0.70±0.07 <sup>a</sup>	ND	0.78±0.11 <sup>cd</sup>	ND
默科特	468.53±10.15 <sup>g</sup>	331.33±14.85 <sup>c</sup>	19.57±6.80 <sup>c</sup>	0.36±0.20 <sup>b</sup>	ND	1.53±1.33 <sup>c</sup>	ND
不知火	480.95±25.60 <sup>g</sup>	309.29±9.68 <sup>d</sup>	55.57±1.76 <sup>d</sup>	0.38±0.28 <sup>b</sup>	ND	0.65±0.26 <sup>cd</sup>	ND
伦晚脐橙	1 511.77±53.70 <sup>b</sup>	512.59±8.80 <sup>a</sup>	146.07±6.03 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	ND
红翠2号	597.54±7.14 <sup>f</sup>	241.07±3.34 <sup>e</sup>	106.81±2.59 <sup>b</sup>	ND	ND	ND	ND
卡拉脐橙	1 394.87±35.60 <sup>c</sup>	360.15±8.36 <sup>b</sup>	67.15±9.75 <sup>c</sup>	0.26±0.01 <sup>bc</sup>	ND	4.63±2.10 <sup>a</sup>	ND
塔罗科血橙	1 919.26±14.09 <sup>a</sup>	232.29±17.38 <sup>ef</sup>	65.07±6.16 <sup>c</sup>	0.30±0.04 <sup>bc</sup>	ND	1.94±0.60 <sup>bc</sup>	ND

品种	新橙皮苷	柚皮素	橙皮素	甜橙黄酮	川皮苷	桔皮素
沃柑	ND	0.27±0.05 <sup>b</sup>	ND	1.01±0.11 <sup>a</sup>	2.72±0.43 <sup>a</sup>	0.54±0.09 <sup>a</sup>
春见	ND	0.13±0.04 <sup>b</sup>	0.03±0.05 <sup>c</sup>	0.44±0.16 <sup>b</sup>	0.28±0.14 <sup>c</sup>	0.05±0.03 <sup>c</sup>
大雅柑	ND	0.16±0.02 <sup>b</sup>	ND	0.42±0.11 <sup>bc</sup>	0.35±0.18 <sup>c</sup>	0.06±0.03 <sup>c</sup>
默科特	ND	0.29±0.08 <sup>b</sup>	ND	0.38±0.15 <sup>bc</sup>	0.58±0.12 <sup>c</sup>	0.31±0.12 <sup>b</sup>
不知火	ND	0.18±0.04 <sup>b</sup>	ND	0.32±0.06 <sup>bc</sup>	0.30±0.13 <sup>c</sup>	0.05±0.03 <sup>c</sup>
伦晚脐橙	ND	ND	ND	0.91±0.30 <sup>a</sup>	1.58±0.42 <sup>b</sup>	0.24±0.06 <sup>b</sup>
红翠2号	ND	ND	ND	0.18±0.06 <sup>c</sup>	0.53±0.13 <sup>c</sup>	0.13±0.06 <sup>c</sup>
卡拉脐橙	ND	2.94±0.93 <sup>a</sup>	3.83±1.01 <sup>a</sup>	0.32±0.13 <sup>bc</sup>	0.31±0.05 <sup>c</sup>	0.04±0.01 <sup>c</sup>
塔罗科血橙	ND	2.89±0.32 <sup>a</sup>	1.33±0.80 <sup>b</sup>	0.33±0.12 <sup>bc</sup>	0.34±0.17 <sup>c</sup>	0.06±0.07 <sup>c</sup>

† 同列不同字母表示列组间有显著差异(P<0.05);ND. 未检出。

表 4 不同晚熟柑桔果皮中类黄酮的含量<sup>†</sup>Table 4 The contents of flavonoids in peel of different late-maturing citrus ( $n=4$ )

mg/kg · FW

品种	橙皮苷	芸香柚皮苷	香风草苷	圣草枸橼苷	柚皮苷	野漆树苷	枸橼苷
沃柑	3 899.89±13.02 <sup>f</sup>	288.99±7.91 <sup>g</sup>	152.98±1.72 <sup>f</sup>	6.21±0.22 <sup>b</sup>	2.77±0.31 <sup>d</sup>	64.10±4.02 <sup>a</sup>	ND
春见	4 751.17±52.93 <sup>d</sup>	661.62±11.42 <sup>d</sup>	90.68±4.62 <sup>h</sup>	0.48±0.10 <sup>c</sup>	3.26±0.15 <sup>c</sup>	44.33±3.62 <sup>cd</sup>	ND
大雅柑	4 678.75±28.79 <sup>d</sup>	614.09±9.79 <sup>e</sup>	79.17±4.43 <sup>h</sup>	0.57±0.03 <sup>c</sup>	4.80±0.32 <sup>a</sup>	49.33±5.38 <sup>bc</sup>	ND
默科特	5 217.11±169.88 <sup>c</sup>	547.86±45.49 <sup>a</sup>	451.85±11.34 <sup>a</sup>	8.13±2.51 <sup>a</sup>	3.34±0.49 <sup>c</sup>	51.71±7.05 <sup>b</sup>	ND
不知火	4 463.59±12.74 <sup>e</sup>	1 152.01±73.24 <sup>b</sup>	206.10±12.64 <sup>d</sup>	0.53±0.04 <sup>c</sup>	3.35±0.34 <sup>c</sup>	55.37±6.68 <sup>b</sup>	ND
伦晚脐橙	5 775.12±144.66 <sup>a</sup>	646.14±19.38 <sup>de</sup>	268.36±6.82 <sup>b</sup>	ND	ND	ND	ND
红翠 2 号	3 911.74±48.36 <sup>f</sup>	269.85±6.81 <sup>g</sup>	165.01±5.44 <sup>e</sup>	ND	ND	ND	ND
卡拉脐橙	4 461.49±21.16 <sup>e</sup>	449.31±5.36 <sup>f</sup>	136.94±2.93 <sup>g</sup>	0.69±0.07 <sup>c</sup>	ND	24.89±1.03 <sup>e</sup>	ND
塔罗科血橙	5 569.53±58.17 <sup>b</sup>	962.69±12.50 <sup>c</sup>	221.05±13.12 <sup>c</sup>	0.52±0.04 <sup>c</sup>	4.27±1.09 <sup>b</sup>	40.17±4.89 <sup>d</sup>	ND

品种	新橙皮苷	柚皮素	橙皮素	甜橙黄酮	川皮苷	桔皮素
沃柑	1.11±0.45 <sup>d</sup>	2.29±0.28 <sup>b</sup>	2.87±0.12 <sup>a</sup>	138.10±2.59 <sup>c</sup>	381.56±4.62 <sup>b</sup>	48.75±0.83 <sup>b</sup>
春见	12.64±0.79 <sup>a</sup>	0.20±0.12 <sup>d</sup>	0.32±0.05 <sup>de</sup>	206.34±13.00 <sup>a</sup>	324.66±7.13 <sup>c</sup>	30.84±1.26 <sup>c</sup>
大雅柑	10.55±0.59 <sup>b</sup>	0.24±0.05 <sup>d</sup>	0.12±0.03 <sup>de</sup>	182.55±1.41 <sup>b</sup>	290.70±4.77 <sup>d</sup>	28.21±0.72 <sup>d</sup>
默科特	0.20±0.02 <sup>e</sup>	3.56±0.30 <sup>a</sup>	2.11±0.47 <sup>b</sup>	36.05±3.49 <sup>g</sup>	404.10±17.04 <sup>a</sup>	179.25±1.91 <sup>a</sup>
不知火	ND	1.16±0.16 <sup>c</sup>	0.39±0.14 <sup>cd</sup>	83.79±3.10 <sup>c</sup>	206.03±24.56 <sup>e</sup>	21.09±0.94 <sup>f</sup>
伦晚脐橙	ND	ND	ND	79.03±2.53 <sup>e</sup>	147.93±14.35 <sup>g</sup>	21.68±1.39 <sup>ef</sup>
红翠 2 号	ND	ND	ND	101.45±3.34 <sup>d</sup>	137.78±2.45 <sup>g</sup>	13.13±0.80 <sup>h</sup>
卡拉脐橙	3.96±0.50 <sup>c</sup>	0.85±0.08 <sup>c</sup>	0.48±0.12 <sup>c</sup>	70.15±3.30 <sup>f</sup>	145.79±4.23 <sup>g</sup>	17.87±1.08 <sup>g</sup>
塔罗科血橙	3.64±0.36 <sup>c</sup>	1.98±0.46 <sup>b</sup>	0.59±0.20 <sup>c</sup>	104.39±5.18 <sup>d</sup>	189.56±3.56 <sup>f</sup>	23.05±0.90 <sup>e</sup>

† 同列不同字母表示列组间有显著差异( $P<0.05$ );ND: 未检出。

存在差异,默科特中桔皮素含量(179.25 mg/kg · FW)是红翠 2 号的 13.7 倍。

### 2.3 晚熟柑橘中酚酸物质含量

2.3.1 果汁中酚酸含量 根据提取方法的不同,可将所提取酚酸分为游离酚酸、酯化酚酸、糖苷化酚酸及不可溶束缚酚酸,而柑橘中的酯化酚酸占主要部分<sup>[22]</sup>。本试验提取的主要为可溶酯化酚酸。测定的 7 种酚酸根据化学结构分类为原儿茶酸、对羟基苯甲酸、香草酸属于苯甲酸型,咖啡酸、对香豆酸、阿魏酸、芥子酸属于肉桂酸型。

所测果汁样品中 7 种酚酸物质均被检出(表 5)。果汁

中的肉桂酸型酚酸含量高于苯甲酸型酚酸,分布如下:阿魏酸 66%、对香豆酸 11%、芥子酸 10%、咖啡酸 8%,原儿茶酸、对羟基苯甲酸和香草酸所占比例不到 4%。不同柑橘品种果汁中酚酸含量存在差异。沃柑果汁中阿魏酸、芥子酸的含量显著高于其他品种,分别为 69.23、12.54 mg/kg · FW,其芥子酸含量是红肉脐橙的 5.3 倍;塔罗科血橙、红翠 2 号果汁中对香豆酸含量高于其他品种,分别为 14.98、12.10 mg/kg · FW;春见果汁中咖啡酸含量最高为 9.98 mg/kg · FW;其他 3 种肉桂酸型酚酸的含量低于 2.03 mg/kg · FW。

表 5 不同晚熟柑桔品种果汁中酚酸的含量<sup>†</sup>Table 5 Phenolic acid content in the juice of different late-maturing citrus varieties ( $n=4$ )

mg/kg · FW

品种	苯甲酸型			肉桂酸型			
	原儿茶酸	对羟基苯甲酸	香草酸	咖啡酸	对香豆酸	阿魏酸	芥子酸
沃柑	1.17±0.08 <sup>b</sup>	0.63±0.01 <sup>d</sup>	0.97±0.03 <sup>c</sup>	4.20±0.35 <sup>e</sup>	4.77±0.31 <sup>d</sup>	69.23±3.56 <sup>a</sup>	12.54±0.71 <sup>a</sup>
春见	2.03±1.24 <sup>a</sup>	0.89±0.06 <sup>b</sup>	1.21±0.08 <sup>b</sup>	9.98±0.58 <sup>a</sup>	5.14±0.19 <sup>cd</sup>	36.75±2.66 <sup>c</sup>	7.77±1.46 <sup>b</sup>
大雅柑	0.49±0.06 <sup>c</sup>	0.81±0.06 <sup>c</sup>	1.31±0.02 <sup>a</sup>	6.64±0.24 <sup>b</sup>	4.67±0.20 <sup>d</sup>	31.31±0.88 <sup>de</sup>	5.52±0.31 <sup>c</sup>
默科特	0.32±0.04 <sup>c</sup>	0.75±0.04 <sup>c</sup>	0.90±0.05 <sup>c</sup>	2.61±0.22 <sup>g</sup>	3.45±0.24 <sup>e</sup>	31.14±0.69 <sup>de</sup>	5.58±0.57 <sup>c</sup>
不知火	0.51±0.03 <sup>c</sup>	0.49±0.02 <sup>c</sup>	0.69±0.02 <sup>c</sup>	6.01±0.10 <sup>c</sup>	3.37±0.14 <sup>e</sup>	32.58±1.52 <sup>d</sup>	4.32±0.37 <sup>d</sup>
伦晚脐橙	0.22±0.02 <sup>c</sup>	0.94±0.02 <sup>b</sup>	1.18±0.10 <sup>b</sup>	3.65±0.15 <sup>f</sup>	4.51±1.38 <sup>d</sup>	38.18±1.99 <sup>bc</sup>	4.64±0.67 <sup>cd</sup>
红翠 2 号	0.86±0.06 <sup>bc</sup>	0.65±0.02 <sup>d</sup>	0.82±0.02 <sup>d</sup>	2.20±0.03 <sup>g</sup>	12.10±0.12 <sup>b</sup>	28.90±1.04 <sup>e</sup>	5.36±0.35 <sup>c</sup>
卡拉脐橙	0.47±0.01 <sup>c</sup>	0.80±0.02 <sup>c</sup>	1.19±0.02 <sup>b</sup>	2.20±0.31 <sup>g</sup>	5.95±0.11 <sup>c</sup>	30.85±0.47 <sup>de</sup>	2.36±0.13 <sup>e</sup>
塔罗科血橙	1.49±0.11 <sup>ab</sup>	1.56±0.09 <sup>a</sup>	0.66±0.02 <sup>c</sup>	4.97±0.74 <sup>d</sup>	14.98±0.80 <sup>a</sup>	39.93±2.89 <sup>b</sup>	2.72±0.18 <sup>e</sup>

† 同列不同字母表示列组间有显著差异( $P<0.05$ )。

2.3.2 果肉中酚酸含量 果肉中7种酚酸含量分布与果汁相似(表6),分别为:阿魏酸68%、对香豆酸7%、芥子酸11%、咖啡酸9%、原儿茶酸、对羟基苯甲酸和香草酸所占比例不到5%。不同柑橘品种果肉中酚酸含量存在差异。沃柑中阿魏酸含量最高为132.02 mg/kg·FW,大雅柑最低为48.57 mg/kg·FW。沃柑、红翠2号中芥子酸含量显著高于其他品种,分别为22.27,21.54 mg/kg·FW;咖啡酸含量差异显著,分布范围为7.04~14.05 mg/kg·FW,沃柑含量最高,其次为不知火;塔罗科血橙中对香豆酸含量最高,为14.96 mg/kg·FW。香草酸含量最高的为红肉脐橙,为3.93 mg/kg·FW;对羟基苯甲酸、原儿茶酸含量最高的为塔罗科血橙,分别为3.02,0.93 mg/kg·FW。除伦晚脐橙外,其他品种果肉中的原儿茶酸含量均低于果汁,但相差不大。

2.3.3 果皮中酚酸含量 果皮中酚酸含量丰富(表7),平均总含量为644.45 mg/kg·FW。果皮中酚酸含量分布为:阿魏酸58%、对香豆酸19%、芥子酸6%、咖啡酸13%,原儿茶酸、对羟基苯甲酸和香草酸所占比例约为4%。默科特果皮中酚酸总含量最高,其次依次为春见、大雅柑、沃柑、不知火、塔罗科血橙、红翠2号、伦晚脐橙、红肉脐橙。不同柑橘品种

果皮中酚酸含量差异较显著( $P<0.05$ )。默科特中阿魏酸含量显著高于其他品种(555.01 mg/kg·FW),红肉脐橙含量最低;沃柑中对香豆酸含量为200.75 mg/kg·FW,高于其他品种。咖啡酸含量差异显著,变幅为9.63~270.26 mg/kg·FW,其中春见、大雅柑、不知火尤其高于其他品种,这可能与3种杂柑均由清见橘橙与宽皮橘杂交而来有关。红肉脐橙中芥子酸含量为60.33 mg/kg·FW,显著高于其他品种。其他3种苯甲酸型酚酸含量稍高于果肉及果汁。

2.4 不同品种柑橘酚类物质分析

不同品种晚熟柑橘中类黄酮与酚酸的组成和含量存在差异。晚熟橙类和杂柑果实中类黄酮均以橙皮苷为主,其次为芸香柚皮苷、香风草苷及3种PMFs。除伦晚脐橙和红翠2号外,其他品种均检测到野漆树苷。杂柑中橙皮苷占13种类黄酮总含量的72%以上,甜橙、血橙中占比高达80%以上。众多研究结果<sup>[23-25]</sup>表明橙皮苷是大多数柑橘的主要黄酮类化合物。在9种晚熟柑橘中肉桂酸型酚酸的含量高于苯甲酸型酚酸,且以阿魏酸为主,这与江萍等<sup>[26]</sup>、沈妍<sup>[27]</sup>的结论一致。不同柑橘品种中芥子酸、对香豆酸和咖啡酸的含量排列顺序有所不同。黄胜佳等<sup>[13]</sup>的试验结果中阿魏酸含

表6 不同晚熟柑桔果肉中酚酸的含量<sup>†</sup>

Table 6 Phenolic acid content in the flesh of different late-maturing citrus varieties ( $n=4$ ) mg/kg·FW

品种	苯甲酸型			肉桂酸型			
	原儿茶酸	对羟基苯甲酸	香草酸	咖啡酸	对香豆酸	阿魏酸	芥子酸
沃柑	0.37±0.04 <sup>dc</sup>	1.16±0.04 <sup>e</sup>	2.29±0.24 <sup>e</sup>	14.05±0.72 <sup>a</sup>	8.52±0.39 <sup>b</sup>	132.02±6.25 <sup>a</sup>	22.27±1.86 <sup>a</sup>
春见	0.45±0.14 <sup>c</sup>	1.40±0.10 <sup>dc</sup>	2.28±0.08 <sup>e</sup>	8.47±0.46 <sup>e</sup>	6.10±0.37 <sup>dc</sup>	48.61±0.81 <sup>e</sup>	9.91±0.71 <sup>c</sup>
大雅柑	0.35±0.01 <sup>dec</sup>	1.25±0.05 <sup>de</sup>	2.37±0.06 <sup>e</sup>	7.38±0.67 <sup>f</sup>	5.88±0.50 <sup>dc</sup>	48.57±1.11 <sup>e</sup>	9.33±0.31 <sup>c</sup>
默科特	0.27±0.01 <sup>de</sup>	1.52±0.17 <sup>e</sup>	2.23±0.12 <sup>e</sup>	8.76±0.68 <sup>ed</sup>	5.08±1.52 <sup>d</sup>	66.92±0.87 <sup>dc</sup>	7.64±1.16 <sup>d</sup>
不知火	0.41±0.05 <sup>c</sup>	1.13±0.07 <sup>e</sup>	2.34±0.07 <sup>e</sup>	12.72±0.22 <sup>b</sup>	5.08±0.24 <sup>d</sup>	69.95±3.60 <sup>c</sup>	8.78±0.89 <sup>dc</sup>
伦晚脐橙	0.26±0.01 <sup>e</sup>	2.35±0.08 <sup>b</sup>	3.20±0.14 <sup>b</sup>	9.40±0.38 <sup>d</sup>	8.48±0.34 <sup>b</sup>	66.90±3.45 <sup>dc</sup>	11.47±1.36 <sup>b</sup>
红翠2号	0.85±0.09 <sup>ba</sup>	0.89±0.10 <sup>f</sup>	1.74±0.05 <sup>e</sup>	8.75±0.54 <sup>ed</sup>	6.59±0.27 <sup>c</sup>	83.45±0.16 <sup>b</sup>	21.54±0.28 <sup>a</sup>
卡拉脐橙	0.79±0.07 <sup>b</sup>	2.38±0.25 <sup>b</sup>	3.93±0.15 <sup>a</sup>	7.04±0.55 <sup>f</sup>	8.26±0.89 <sup>b</sup>	62.99±1.56 <sup>d</sup>	8.80±0.67 <sup>dc</sup>
塔罗科血橙	0.93±0.01 <sup>a</sup>	3.02±0.15 <sup>a</sup>	2.03±0.12 <sup>d</sup>	11.82±0.36 <sup>c</sup>	14.96±0.62 <sup>a</sup>	63.60±1.19 <sup>d</sup>	9.53±0.69 <sup>c</sup>

† 同列不同字母表示列组间有显著差异( $P<0.05$ )。

表7 不同晚熟柑桔果皮中酚酸的含量<sup>†</sup>

Table 7 Phenolic acid content in the peel of different late-maturing citrus varieties ( $n=4$ ) mg/kg·FW

品种	苯甲酸型			肉桂酸型			
	原儿茶酸	对羟基苯甲酸	香草酸	咖啡酸	对香豆酸	阿魏酸	芥子酸
沃柑	4.07±0.72 <sup>a</sup>	6.20±0.34 <sup>e</sup>	13.00±0.25 <sup>c</sup>	24.92±1.82 <sup>e</sup>	200.75±2.67 <sup>a</sup>	468.20±1.56 <sup>b</sup>	26.26±4.81 <sup>d</sup>
春见	5.01±1.64 <sup>a</sup>	12.71±2.24 <sup>b</sup>	10.98±0.17 <sup>de</sup>	270.26±4.94 <sup>a</sup>	108.26±5.42 <sup>de</sup>	382.29±8.47 <sup>d</sup>	38.97±8.62 <sup>bc</sup>
大雅柑	1.30±0.29 <sup>c</sup>	11.83±0.97 <sup>b</sup>	12.18±0.95 <sup>cd</sup>	249.42±8.29 <sup>b</sup>	99.57±8.00 <sup>f</sup>	375.61±7.70 <sup>d</sup>	42.15±2.00 <sup>b</sup>
默科特	1.50±0.66 <sup>c</sup>	22.99±1.89 <sup>a</sup>	20.21±1.58 <sup>a</sup>	60.72±2.63 <sup>d</sup>	152.40±4.38 <sup>b</sup>	555.01±7.46 <sup>a</sup>	46.91±9.67 <sup>b</sup>
不知火	2.88±0.63 <sup>b</sup>	8.15±0.38 <sup>cd</sup>	10.03±0.08 <sup>e</sup>	122.06±8.99 <sup>c</sup>	84.79±3.79 <sup>g</sup>	420.62±4.36 <sup>c</sup>	32.03±4.91 <sup>c</sup>
伦晚脐橙	0.39±0.10 <sup>c</sup>	12.13±0.73 <sup>b</sup>	12.30±0.11 <sup>cd</sup>	12.89±3.75 <sup>f</sup>	83.89±4.34 <sup>g</sup>	276.79±9.43 <sup>f</sup>	44.36±2.94 <sup>b</sup>
红翠2号	0.48±0.09 <sup>c</sup>	9.48±0.42 <sup>c</sup>	12.93±0.38 <sup>c</sup>	10.95±0.39 <sup>f</sup>	111.82±4.88 <sup>d</sup>	270.81±7.69 <sup>f</sup>	60.33±1.73 <sup>a</sup>
卡拉脐橙	0.46±0.03 <sup>c</sup>	7.45±0.43 <sup>de</sup>	9.63±1.14 <sup>e</sup>	9.35±0.28 <sup>f</sup>	103.27±0.68 <sup>ef</sup>	254.28±5.03 <sup>g</sup>	42.99±0.24 <sup>b</sup>
塔罗科血橙	4.22±0.79 <sup>a</sup>	12.93±1.32 <sup>b</sup>	15.75±1.66 <sup>b</sup>	13.64±0.47 <sup>f</sup>	136.29±8.30 <sup>c</sup>	334.57±8.47 <sup>c</sup>	31.46±6.26 <sup>c</sup>

† 同列不同字母表示列组间有显著差异( $P<0.05$ )。

量较低(果皮为 2.92~6.08 mg/kg·FW),这与酚酸的提取方法有直接关系,本试验提取的酚酸为可溶酯化酚酸,而黄胜佳等<sup>[13]</sup>提取的酚酸仅为自由酚酸(几乎只含有绿原酸)。

另外,血橙中各类黄酮物质含量均高于脐橙;杂柑果皮中咖啡酸含量高于芥子酸,而橙类恰恰相反;杂柑果皮中野漆树苷、咖啡酸、阿魏酸及川皮苷含量高于脐橙和血橙,这可能与杂柑由宽皮橘杂交而来有关。已有研究<sup>[26]</sup>表明,不管是可溶性还是结合性酚酸,宽皮橘果皮中的咖啡酸含量都高于橙类。

### 2.5 同一品种不同组织部位酚类物质分析

各品种果皮、果肉、果汁间类黄酮和酚酸的种类差异较小,但含量差异显著。9 种柑橘酚类物质含量分布均为:果皮 > 果肉 > 果汁。果皮中类黄酮的平均总含量为 6 125.0 mg/kg·FW,是果肉的 4.35 倍,果汁的 14.73 倍;酚酸平均总含量为 644.45 mg/kg·FW,是果肉的 6.09 倍,果汁的 11.26 倍。果皮中含有丰富的 PMFs (233.8~619.4 mg/kg·FW),而果肉、果汁中 3 种 PMFs 含量均较低(<4.26 mg/kg·FW)。张元梅等<sup>[28]</sup>的研究表明温州蜜柑和椪柑果皮中均含有川皮苷、桔皮素和甜橙黄酮,川皮苷含量较丰富,而果肉中则仅检测到微量的川皮苷。Gorinstein 等<sup>[29]</sup>的研究表明果皮中的阿魏酸、芥子酸、对香豆酸和咖啡酸含量明显高于果肉中的。柑橘果皮中酚类化合物的含量丰富,可作为廉价易得的生物活性物质资源(如作为天然抗氧化剂)用于食品和制药行业<sup>[30]</sup>。

## 3 结论

本研究利用 UPLC 技术,分析比较了柑橘主产区重庆市 9 种晚熟柑橘品种果皮、果肉、果汁中主要类黄酮和酚酸的成分和含量。在 9 个晚熟柑橘果汁样品中,沃柑果汁中阿魏酸、芥子酸含量最高,春见果汁中橙皮苷、咖啡酸含量最高;果肉样品中,沃柑的阿魏酸、咖啡酸、芥子酸含量最高,塔罗科血橙的橙皮苷、对香豆酸含量最高;果皮样品中,默科特果皮中类黄酮总含量最高,芸香柚皮苷、香风草苷含量高于其他品种,同时也是 PMFs 的良好来源。本研究为筛选优良品种调整柑橘品种结构、评估健康价值、识别加工果汁掺假等提供数据支撑,以期提高柑橘综合利用价值、促进柑橘产业可持续发展。

本试验由于成本及时间问题,未对所检测的酚类物质进行更准确的定性验证;其次,果实成熟度、不同产区及采收储藏等因素对酚类物质的含量也有影响。目前,色谱-质谱联用技术既能发挥色谱法的高分离能力,又能发挥质谱法的高鉴别能力,正逐步发展为活性成分分析中的主流技术。今后可利用色谱-质谱联用及高分辨率质谱(飞行时间质谱)等技术对晚熟柑橘中的未知酚类物质以及其他活性成分(类胡萝卜素、生物碱等)进行定性、定量研究,分析其规律,对晚熟柑橘栽培、产地溯源和功能成分的开发利用具有重要意义。

### 参考文献

[1] 陈竹生. 晚熟柑桔: 中国柑桔业的希望[J]. 中国南方果树,

2004, 33(4): 18-20.

- [2] 袁高鹏, 淳长品, 彭良志, 等. 晚熟柑橘越冬保果新药剂筛选研究[J]. 果树学报, 2016(8): 985-992.
- [3] DAI Jin, MUMPER R J. Plantphenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties[J]. *Molecules*, 2010, 15: 7 313-7 352.
- [4] 乔丽萍, 傅瑜, 叶兴乾, 等. 酚酸生物活性研究进展[J]. 中国食品学报, 2013, 13(10): 144-152.
- [5] KE Zun-li, PAN Yu, XU Xiao-dan, et al. Citrus Flavonoids and Human Cancers[J]. *Journal of Food and Nutrition Research*, 2015, 3(5): 341-351.
- [6] KAROUI I J, MARZOUK B. Characterization of bioactive compounds in tunisian bitter orange (*Citrus aurantium* L.) peel and juice and determination of their antioxidant activities[J]. *Biomed Research International*, 2013(2), 1-12.
- [7] ZHAO Zi-yan, HE Sha-sha, HU Yan, et al. Fruit flavonoid variation between and within four cultivated Citrus species evaluated by UPLC-PDA system[J]. *Scientia Horticulturae*, 2017, 224: 93-101.
- [8] BARRECA D, GATTUSO G, LAGANA G, et al. C- and O-glycosyl flavonoids in Sanguinello and Tarocco blood orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) juice: Identification and influence on antioxidant properties and acetylcholinesterase activity[J]. *Food Chemistry*, 2016, 196(8): 619-627.
- [9] MESQUITA E, MONTEIRO M. Simultaneous HPLC determination of flavonoids and phenolic acids profile in Pêra-Rio orange juice[J]. *Food Research International*, 2018, 106: 54-63.
- [10] XU Gui-hua, YE Xing-qian, LIU Dong-hong, et al. Composition and distribution of phenolic acids in Ponkan (*Citrus poonensis* Hort. ex Tanaka) and Huyou (*Citrus paradisi* Macf. Changshanhuoyou) during maturity[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2008, 21(5): 382-389.
- [11] HULAK M D, DUGRAND A, DUVAL T, et al. Mapping the genetic and tissular diversity of 64 phenolic compounds in Citrus species using a UPLC-MS approach[J]. *Annals of Botany*, 2015, 115(5): 861-77.
- [12] 吴桂华. 柑桔果实主要类黄酮成分检测及含量分析[D]. 重庆: 西南大学, 2007: 42.
- [13] 黄胜佳, 叶霜, 熊博, 等. 柑橘果肉、果皮中酚类物质含量差异性研究[J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(4): 241-247.
- [14] HU Kai, DENG Zhi-fen, LI Sui, et al. SPE-UHPLC-DAD method for the simultaneous determination of three flavonoids in grape juice by using bis(tetraoxacalix[2]arene[2]triazine)-modified silica as sorbent[J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(10): 3 434-3 442.
- [15] 郑洁, 赵其阳, 张耀海, 等. 超高效液相色谱法同时测定柑橘中主要酚酸和类黄酮物质[J]. *中国农业科学*, 2014, 47(23): 4 706-4 717.
- [16] 冉玥, 焦必宁, 赵其阳. 超高效液相色谱法同时测定柑桔中 11 种类黄酮物质[J]. *食品科学*, 2013, 34(4): 168-172.
- [17] 龚蕾. 不同柚类中酚类物质的检测及差异性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2016: 15-16.

答、小组讨论环节实行差异化评分,更好地引导学生提升自我的问题意识和表达能力。

(2) 项目实践(30%)。通过组建教师和学生代表组成的评议小组,从各成员的参与度、课程知识的应用、展示效果等方面,实现项目实践的多维评价;同时实行一票否决制度,若多次缺席分析讨论、调研实践等环节,则视为零分,让个体化考核真正落到实处。

(3) 期末考试(40%)。为细致地考察学生对课程知识的掌握,并考虑到通识课程学习应适度增加挑战性,故期末考试采用当堂测验的方式进行。通过针对性地选取一些膳食营养理念和食品安全热点,并采用以分析题、讨论题为主的开放题型,更好地启发学生结合课程知识、生活经验与学习体会,运用不同问题视角思考及作答。

#### 2.4 改革成效——广受欢迎的通识教育课程

4年多的教学改革实践证明,基于通识教育理念的“食品营养与安全”改革成效明显,已初步成为一门教育理念清晰、教学模式多样、教学内容符合学生知识背景的通识教育课程,受到全校学生的欢迎。目前每学期选课人数控制在240人左右,通常在选课第一天上午就满额,平时到课率接近100%。而据江西师范大学教务处近3年数据显示,88.2%学生认为该课程对改善生活质量、延伸学科知识、挖掘自身潜力效果明显,76.9%反映自身的言语表达、团结协作能力得到较大提升。课程满意度则由最初68%跃升为93%,教学评估年均评分达到94.8分,并连续3年位于本科通识课程满意度排名前5%。2015~2016年,食品营养与安全公选课被列入学校重点支持建设的10门本科核心通识选修课程项目之一,并于2017年被评为市级精品课程和江西师范大学教改示范课程。

### 3 结语

通识课程作为大学生学习知识、锻炼能力、开拓视野的

平台,是专业教育的拓展和补充,也是实现素质教育的重要渠道<sup>[8]</sup>。食品营养与安全作为一门创新的通识选修课程,以实现学生共性、个性发展的通识教育目标设计科学、普适、新颖的教学内容,结合通识教育“通”的本质实施各教学环节,融知识、应用于一体。让大学生群体在跨学科的学习中,增强对食品营养的理解运用,加深对食品安全的认知与思考;在拓宽知识基础和养成学科视野的过程中,实现沟通、协作、表达能力的提升,加快成为全面发展、有社会责任感的精神与能力复合型的新时代青年。需要指出的是,虽然食品营养与安全公选课程的改革取得初步成效,但在今后的教学实践中仍需继续努力,由此形成更为科学、成熟、完善的教学模式。当然,要让高校食品通识教育不断迈上新台阶,仍需更多同仁一并思考和努力。

#### 参考文献

- [1] 孔德懿,魏丹.通识教育视野下的创新人才培养[J].大学教育,2015(3):66-68.
- [2] 张涛,于祥君,王俊锋,等.师范院校食品安全课程开设的必要性及对策[J].教学研究,2017,40(5):61-64.
- [3] 朱宇.食品安全教育机制的构建路径[J].食品与机械,2016(7):230-233.
- [4] 张晶晶,王锡昌,陶宁萍,等.多元化教学在食品营养学教学中的应用[J].现代农业科技,2014(13):347-348.
- [5] 连文绮.基于应用型人才培养的《食品营养学》课程教学改革探讨[J].食品工程,2016(4):9-10.
- [6] 高文庚,李平兰.研究型教学模式在食品微生物学教学中的应用与实践[J].微生物学通报,2012,39(1):111-116.
- [7] 周爱梅,刘欣,赵力超,等.基于CDIO理念的食品化学课程教学改革[J].食品与机械,2015(2):277-280.
- [8] 张仕颖,夏运生,王蓉,等.浅论学习动机和课堂讨论在提高课堂教学质量中的作用:以《环境污染与食品安全》教学为例[J].云南农业大学学报:社会科学版,2012,6(1):103-105.
- [9] 2014,145(7):674-680.
- [10] 李利改,席万鹏,张元梅,等.中国特有柑橘属植物基本类型不同组织类黄酮含量分析[J].中国农业科学,2013,46(22):4753-4762.
- [11] BERMEJO A, LLOSA M J, CANO A. Analysis of bioactive compounds in seven citrus cultivars[J]. Food Science and Technology International, 2011, 17(1): 55-62.
- [12] 江萍,徐贵华,刘东红,等.15种柑橘果皮中酚酸的含量测定[J].食品与发酵工业,2008,34(6):124-128.
- [13] 沈妍.宽皮柑橘采后酚类物质与抗氧化活性变化规律的研究[D].杭州:浙江大学,2013:25.
- [14] 张元梅.中国野生宽皮柑橘酚类物质的检测及其抗氧化活性研究[D].重庆:西南大学,2013:45-47.
- [15] GORINSTEIN S, MARTIN-BELLOSO O, PARK Y S, et al. Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits[J]. Food Chemistry, 2004, 74(3): 309-315.
- [16] ELKHATIN K A S, ELAGIB R A A, HASSAN A B. Content of phenolic compounds and vitamin C and antioxidant activity in wasted parts of Sudanese citrus fruits[J]. Food Science and Nutrition, 2018, 6(5): 1214-1219.
- [17] (上接第33页)
- [18] PETERSON J J, DWYER J T, BEECHER G R, et al. Flavonones in oranges, tangerines (mandarins), tangors, and tangelos; a compilation and review of the data from the analytical literature[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2006, 19(5): S66-S73.
- [19] GOLDENBERG L, YANIV Y, PORAT R, et al. Mandarin fruit quality: a review[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017, 98(1): 18-26.
- [20] CANO A, MEDINA A, BERMEJO A. Bioactive compounds in different citrus varieties: Discrimination among cultivars[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2008, 21(5): 377-381.
- [21] ZHANG Hua, XI Wan-peng, ZHOU Zhi-qin, et al. Bioactivities and structure of polymethoxylated flavones in citrus[J]. Journal of Food Agriculture and Environment, 2013, 11(2): 237-242.
- [22] 徐贵华,关荣发,叶兴乾,等.不同成熟期蜜桔中酚酸的组成与分布[J].食品科学,2008,29(2):137-141.
- [23] ZHANG Yuan-mei, SUN Yu-jing, XI Wan-peng, et al. Phenolic compositions and antioxidant capacities of Chinese wild mandarin (Citrus reticulata Blanco) fruits[J]. Food Chemistry,