

不同产地甜橙果皮提取物抗氧化活性成分及能力研究

Study on antioxidant components and antioxidant activities of
peels extracts from sweet orange in Hunan province

李娟^{1,2} 牛泽宇² 岳湘齐² 谢璇² 付鑫景² 陆俊^{1,2}

LI Juan^{1,2} NIU Ze-yu² YUE Xiang-qi² XIE Xuan² FU Xin-jing² LU Jun^{1,2}

(1. 特医食品加工湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410004;

2. 中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410004)

(1. Hunan Key Laboratory of Processed Food for Special Medical Purpose, Changsha, Hunan 410004, China; 2. College of Food Science and Technology, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:以8种不同产地甜橙皮为研究对象,比较其抗氧化活性成分及抗氧化能力。研究表明,麻阳冰糖橙皮中多酚、黄酮、单宁和V_C含量最高,其含量分别为7.60 mg GAE/g·样品干重、4.57 mg RE/g·样品干重、17.90 mg TAE/g·样品干重、17.86 mg/g·样品干重。同时,麻阳冰糖橙皮也展现了最高的铁离子还原能力[(81.50±0.93) μmol TE/g·样品干重]、很高的DPPH·清除能力[(15.77±0.64) μmol TE/g·样品干重]和ABTS·清除能力[(77.70±0.75) μmol TE/g·样品干重]。Spearman相关分析表明,这4类成分含量与抗氧化活性具有显著相关性。高效液相色谱鉴定甜橙皮中的5种主要黄酮类化合物为橙皮苷、柚皮苷、橙皮素、川陈皮素和桔红素,其中以橙皮苷含量最高[(2.63±0.21)~(4.65±0.33) mg/g·样品干重]。主成分分析和层次聚类分析将8种甜橙分为三类,第I类:永兴冰糖橙、洪江冰糖橙、麻阳冰糖橙和浏阳脐橙;第II类:石门冰糖橙和石门脐橙;第III类:麻阳脐橙和邵阳脐橙。尤其以第I类的多酚、黄酮、单宁和V_C含量高,铁离子还原能力和ABTS·清除能力较强。甜橙皮中抗氧化活性物质的含量及其抗氧化活性可以作为区分不同产地甜橙的重要指标。

关键词:甜橙;冰糖橙;脐橙;抗氧化;橙皮苷;聚类分析

Abstract: Eight kinds of sweet orange peels extracts were investi-

gated to compare their antioxidant active ingredients and antioxidant capacity. The results showed that the highest level of the content of polyphenols, flavonoids, tannins and vitamin C were found in Mayang Bingtang sweet orange peel extracts, which reached 7.60 mg gallic acid equivalent (GAE)/per gram dried sample (g·m_d), 4.57 mg rutin equivalent (RE)/g·m_d, 17.90 tannin (TAE) mg/g·m_d, 17.86 mg vitamin c (VC)/g·m_d, respectively. Meanwhile, Mayang Bingtang orange peel also showed the highest ferric reducing power (81.50±0.93 μmol Trolox equivalent (TE)/g·m_d), and very high 1,1-diphenyl-2-trinitrophenylhydrazine (1,1-diphenyl)-2-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging capacity (15.77±0.64 μmol Trolox/g·m_d) and 2'-hydrazine-bis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (2,2'-azino-Bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid), (ABTS) free radical scavenging ability (77.70±0.75 μmol Trolox/g·m_d). Spearman correlation analysis showed that the contents of polyphenols, flavonoids, tannins and vitamin C were significantly correlated with antioxidant activity. Five major flavonoids such as hesperidin, naringin, hesperetin, nobiletin and tangeretin in orange peel were identified by high performance liquid chromatography, and the highest content was hesperidin (2.63±0.21~4.65±0.33 mg/g·m_d). Principal component analysis and hierarchical cluster analysis results showed that the eight kinds of sweet oranges could be divided into three groups. The first group include Yongxing Bingtang orange (A), Hongjiang Bingtang orange (B), Mayang Bingtang orange (D) and Liuyang navel orange (H), and the second group include Shimen Bingtang orange (C) and Shimen navel orange (E), and the third group consisted of Mayang navel orange (F) and Shaoyang navel orange

基金项目:湖南省教育厅科学研究项目(编号:15C1412);湖南省科技创新平台与人才计划项目(编号:2017TP1021)

作者简介:李娟,女,中南林业科技大学讲师,硕士。

通信作者:陆俊(1978—),男,中南林业科技大学副教授,博士。

E-mail:690056167@qq.com

收稿日期:2019-02-06

(G). Especially in the first group rich in polyphenols, flavonoids, tannins, vitamin C content and high FRAP and ABTS radical scavenging capacity. The antioxidants content and antioxidant activity of sweet orange peel can be used as an important index to distinguish sweet orange from different producing areas.

Keywords: sweet orange; bingtang orange; navel orange; antioxidant; hesperidin; hierarchical cluster analysis

中国是世界上最大的柑橘产区,大多数柑橘类产品都是新鲜食用或制成果汁,每年都会产生大量柑橘皮等残留物。柑橘皮含有酚酸、类黄酮、单宁和V_C等抗氧化活性成分,蒲玲玲等^[1]发现赣南脐橙皮中的酚酸成分主要为魏酸、咖啡酸、香豆酸、芥子酸、对羟基苯甲酸、原儿茶酸和香草酸。张磊^[2]利用超声波法提取赣南脐橙皮中黄酮类化合物,得率为3.01%。未脱脂橙皮中的V_C含量平均值达到了3.46 mg/g^[3]。祝爱艳等^[4]发现赣南脐橙幼果中总酚和总黄酮含量分别为11.02~17.14 mg/g和5.01~7.60 mg/g。黄酮类化合物已被证明具有很强的抗氧化活性^[5]和抗炎^[6]等活性作用。现已从柑橘中鉴定出来的黄酮类化合物有60余种,常见的有橙皮苷、新橙皮苷、桔红素、橙皮素、柚皮苷和川陈皮素等二氢黄酮^[7]。橙皮苷是对心血管、对肾脏系统都具有显著的药理活性^[8],抑制人体肝癌等癌细胞的增殖^[9],柚皮苷、新橙皮苷分别具有降低血糖的功效^[10],川陈皮素和桔红素是多甲氧基黄酮的重要代表成分,具有丰富的药理学活性^[11]。中药陈皮就是由柑橘和柑橘的干燥成熟柑橘皮组成。柑橘皮还可作为香精油^[12]、橙皮色素^[13]、果胶^[14]、橙皮苷^[15]的生产原料,残渣还可用作禽畜饲料^[16]。甜橙又是柑橘的主要品种,其年产量约占柑橘产量的2/3,而冰糖橙和脐橙又是甜橙的主要品种,产量丰富,极具开发利用价值。

目前有关甜橙果皮的活性成分及抗氧化活性研究侧重于对不同桔类与橙类皮的研究^[17-18],而对于多种甜橙皮活性及抗氧化比较鲜有报道。张东峰等^[18]对湖南部分脐橙和冰糖橙果皮的多酚黄酮含量进行了研究,但未利用HPLC对其具体组分进行检测。试验拟以湖南8种甜橙皮作为研究对象,对其抗氧化主要成分黄酮、多酚、单宁及V_C含量和抗氧化能力进行检测,比较不同地区橙皮抗氧化活性的差异,并分析抗氧化成分与抗氧化活性的相关性,最后通过主成分分析和系统聚类分析对8种不同甜橙进行初步分类,为甜橙皮的加工利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

麻阳冰糖橙、麻阳脐橙:麻阳万盛生态农业发展有限公司;

永兴冰糖橙、洪江冰糖橙、石门冰糖橙、石门脐橙、邵阳脐橙、浏阳脐橙:购于长沙红星水果市场;

乙腈:色谱纯,美国天地有限公司;

福林试剂:分析纯,上海源叶生物科技有限公司;

TPTZ(2,4,6-三吡啶基三嗪):分析纯,南京都莱生物技术有限公司;

水溶性维生素E(Trolox):分析纯,上海华蓝化学科技有限公司;

1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH):分析纯,日本东京化成工业株式会社;

2'-联氨-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸(2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid, ABTS):分析纯,合肥博美生物有限公司;

柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷、橙皮素、川陈皮素、桔红素:色谱纯(≥98%),成都曼思都生物科技有限公司;

其他均为分析纯。

1.2 仪器与设备

高效液相色谱仪:LC-20A型,日本岛津有限公司;

超声波细胞粉碎机:JY92-III型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

旋转蒸发器:R-3型,瑞士Buchi Labortechnik AG公司;

紫外可见光光度计:UV1800型,日本岛津公司。

1.3 试验方法

1.3.1 甜橙皮的预处理与提取 将新鲜甜橙除去橙皮上的灰尘、泥土后,手工剥皮并放在阴凉通风处阴干后,再放入鼓风烘箱中在40℃条件下烘干24h,用粉碎机粉碎过60目筛,得到粉末样品贮存于一20℃冰箱。样品的提取参考黄运红等^[19]的方法并略为修改,精确称取3.00g橙皮粉末置于烧杯中,按照料液比1:35(g/mL)的比例加入105mL 60%的乙醇,在功率125W,温度50℃条件下进行超声波辅助提取1h。将样液抽滤后并用旋转蒸发器在50℃温度下去除乙醇,浓缩液贮藏于一4℃冰箱待用。

1.3.2 抗氧化活性成分含量测定

(1) 多酚含量:参考文献^[20]的方法进行测定,以每克干样品中没食子酸当量(mg GAE/g·样品干重)表示。

(2) 黄酮含量:参照文献^[21]的方法进行测定,以每克干样品中芦丁当量(mg RE/g·样品干重)表示。

(3) 单宁含量:参照文献^[22]的方法进行测定,以每克干样品中单宁酸当量(mg TAE/g·样品干重)表示。

(4) V_C含量:参照文献^[23]的方法进行测定,结果以mg/g·样品干重表示。

1.3.3 抗氧化活性检测

(1) DPPH·清除能力:参考Gorjanovic等^[24]的方法。

(2) 铁离子还原能力(FRAP):参考 Lu 等^[25]的方法。

(3) ABTS⁺·清除能力:参考 Oh 等^[26]的方法,

抗氧化能力均采用每克干样品中 Trolox 当量表示,单位为 $\mu\text{mol TE/g} \cdot \text{样品干重}$ 。

1.3.4 橙皮中黄酮类化合物的检测 采用 HPLC 测定橙皮中黄酮类化合物^[27]。色谱条件:LC-20A 高效液相色谱仪,色谱柱为安谱 CNW Athena C₁₈-WP Symmetry (4.6 mm×250 mm, 5 μm),检测波长 254 nm。流动相为 1% 乙酸水(A) 和 甲醇(B),流速 0.8 mL/min,柱温 35 $^{\circ}\text{C}$,进样量 20 μL 。流动相梯度洗脱程序为 0~18 min, 20%~70% B;18~25 min, 70%~80% B;25~26 min, 80%~20% B;26~35 min, 20% B。

1.3.5 统计分析 方差分析由 SPSS 17.0 统计软件进行,数据表示为[平均值±标准偏差(SD)]。利用 XLSTAT 2015 软件进行主成分分析和系统聚类分析,采用 Pearson 相关系数进行相关性分析。

2 结果与分析

2.1 橙皮中抗氧化活性成分含量

橙皮中的多酚、黄酮、单宁和 V_C 含量见表 1。由表 1 可知,8 种甜橙皮中的抗氧化成分含量具有显著性差异($P<0.05$)。多酚含量在 5.470~7.596 mg GAE/g·样品

干重,黄酮含量在 3.033~4.566 mg RE/g·样品干重,单宁含量在 8.893~17.900 mg TAE/g·样品干重,V_C 含量在 13.236~17.858 mg/g·样品干重,高于台湾品种 Liucheng (*C. sinensis* L.) 的黄酮含量(1.51 mg/g·样品干重)^[28]。

8 种甜橙皮中,以麻阳冰糖橙皮的多酚含量最高,其次是浏阳脐橙。同时,麻阳冰糖橙皮中黄酮含量也最高,其次是洪江冰糖橙,永兴冰糖橙和浏阳脐橙。V_C 含量和黄酮含量的排序较相似,也是以麻阳冰糖橙>永兴冰糖橙>洪江冰糖橙>浏阳脐橙的顺序排列。单宁含量最高的仍为麻阳冰糖橙皮,洪江冰糖橙单宁含量稍低于麻阳冰糖橙皮,邵阳脐橙皮多酚含量最低,仅为麻阳冰糖橙皮单宁含量的 1/2。由此可知,麻阳冰糖橙皮具有比其他冰糖橙皮更多的抗氧化活性成分含量,也显著高于麻阳脐橙皮活性成分的含量。值得注意的是洪江冰糖橙,麻阳冰糖橙和石门脐橙 3 种橙皮中 4 种抗氧化成分的含量均按以下顺序排列:单宁>V_C>多酚>黄酮,而在其他样品中排列顺序则为:V_C>单宁>多酚>黄酮。

2.2 橙皮主要黄酮类化合物鉴定

6 种黄酮类化合物的线性回归方程、线性范围、相关系数、检测限(LOD)和定量限(LOQ)见表 2。结果表明,

表 1 8 种甜橙皮中抗氧化活性成分含量[†]

Table 1 Antioxidant components contents of sweet orange peels

品种	多酚/(mg GAE·g ⁻¹ · Dried Weight)	黄酮/(mg RE·g ⁻¹ · Dried Weight)	单宁/(mg TAE·g ⁻¹ · Dried Weight)	V _C /(mg·g ⁻¹ · Dried Weight)
永兴冰糖橙	6.26±0.21 ^d	4.04±0.21 ^b	13.33±0.51 ^f	16.80±0.34 ^b
洪江冰糖橙	7.41±0.20 ^b	4.56±0.17 ^a	16.90±0.34 ^b	16.57±0.15 ^{bc}
石门冰糖橙	6.13±0.19 ^{de}	3.43±0.02 ^e	11.74±0.40 ^g	13.24±0.24 ^g
麻阳冰糖橙	7.60±0.28 ^a	4.57±0.04 ^a	17.90±0.50 ^a	17.86±0.21 ^a
石门脐橙	6.09±0.24 ^e	3.66±0.24 ^d	13.60±0.09 ^{cd}	13.27±0.61 ^g
麻阳脐橙	5.47±0.30 ^g	3.25±0.024 ^f	13.41±0.35 ^{de}	14.09±0.31 ^e
邵阳脐橙	5.52±0.26 ^f	3.03±0.03 ^g	8.89±0.58 ^g	13.73±0.69 ^f
浏阳脐橙	7.38±0.05 ^c	3.91±0.07 ^{bc}	13.90±0.35 ^c	15.77±0.23 ^d

† 同列上标字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

表 2 6 种黄酮类化合物的标准曲线[†]

Table 2 Calibration curve data for 6 flavonoid standards

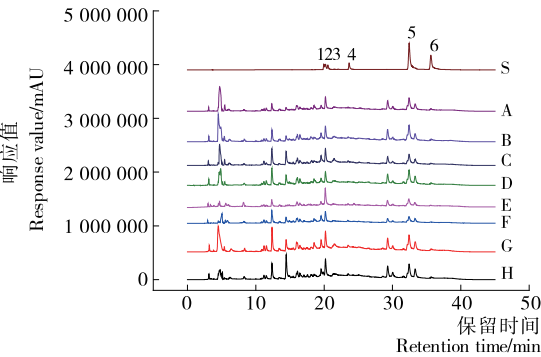
化合物	浓度范围/(mg·L ⁻¹)	回归方程	R ²	LOD/(mg·L ⁻¹)	LOQ/(mg·L ⁻¹)
柚皮苷	18.870~179.214	$y=1.577\ 6\times10^{-4}x+0.972\ 6$	0.999\ 9	0.884	2.947
橙皮苷	18.073~201.628	$y=1.198\ 6\times10^{-4}x-0.365\ 1$	0.999\ 9	0.799	2.662
新橙皮苷	17.722~191.393	$y=1.517\ 7\times10^{-4}x-2.653\ 2$	0.999\ 0	0.969	3.230
橙皮素	19.059~199.661	$y=9.675\ 3\times10^{-5}x-1.704\ 8$	0.999\ 7	0.658	2.193
川陈皮素	21.005~200.821	$y=1.562\ 3\times10^{-5}x-3.826\ 7$	0.998\ 3	0.185	0.618
桔红素	15.692~193.700	$y=2.854\ 9\times10^{-5}x-4.550\ 1$	0.997\ 1	0.279	0.930

† y 为峰面积,x 为标准品浓度(mg/L)。

各标准品在浓度范围内呈良好的线性关系,且检测限 LOD 和定量限 LOQ 值均低于 4 mg/L,说明该液相检测方法有很高的灵敏度。

8 种甜橙皮样品的 HPLC 谱图见图 1,根据标准曲线计算所得样品中各黄酮类化合物的含量见表 3,除了新橙皮苷未检出外,其他 5 种化合物在 8 种甜橙皮中都能检出且存在显著差异,与黄寿恩等^[27]在温州蜜柑皮中也未检测到新橙皮苷结果类似。Wang 等^[11]报道橙皮苷是柑橘皮中最主要的黄酮糖苷,刘贤青等^[29]对湖北省秭归县脐橙的研究发现黄皮层中以甜橙黄酮、川陈皮素和橘皮素等多甲氧基黄酮为主,而白皮层、囊衣和汁胞中的类黄酮以橙皮苷、柚皮苷为主。试验结果发现橙皮苷的含量比例也是最高的,橙皮苷范围为 2.63~4.65 mg/g·样品干重,远高于甘南脐橙 0.21 mg/g^[30]和新干香橙 0.51 mg/g^[31],也高于陕西汉中柑橘皮中的橙皮苷含量 (0.33 mg/g)^[32],但低于奉节脐橙橙皮苷的含量 (1.67%~3.76%)^[33]。柚皮苷含量稍低于橙皮苷,含量范围为 3.32~1.12 mg/g·样品干重,以麻阳脐橙的含量最高,是含量最低的石门脐橙皮的 3 倍左右。橙皮素含量范围为 0.12~0.36 mg/g·样品干重,以邵阳脐橙含量最高,而川陈皮素和桔红素,均在永兴冰糖橙皮中含量最

高,分别为 (0.84±0.08), (0.26±0.03) mg/g·样品干重。橙皮中黄酮种类和含量的差异可能是由橙子的品种或生长条件差异所造成的^[6]。



S、A、B、C、D、E、F、G、H 分别为混标及永兴冰糖橙、洪江冰糖橙、石门冰糖橙、麻阳冰糖橙、石门脐橙、麻阳脐橙、邵阳脐橙、浏阳脐橙 8 种橙皮乙醇提取物色谱图,峰 1~6 分别为柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷、橙皮素、川陈皮素、桔红素

图 1 标准品混合物及 8 种甜橙橙皮提取液在 254 nm 处的 HPLC-UV 色谱图

Figure 1 HPLC-UV chromatograms of standards mixture and ethanol extracts of 8 sweet orange peel at 254 nm

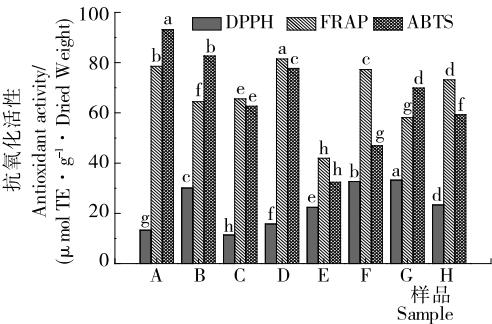
表 3 8 种甜橙皮主要黄酮类化合物含量的比较[†]

Table 3 The flavonoids contents from 8 kinds of sweet orange peel mg/g·Dried Weight						
样品	柚皮苷	橙皮苷	新橙皮苷	橙皮素	川陈皮素	桔红素
永兴冰糖橙	1.54±0.15 ^e	4.07±0.23 ^c	—	0.17±0.15 ^d	0.84±0.08 ^a	0.26±0.03 ^a
洪江冰糖橙	1.93±0.21 ^c	2.99±0.24 ^f	—	0.28±0.22 ^b	0.79±0.06 ^b	0.07±0.02 ^c
石门冰糖橙	2.80±0.23 ^b	3.84±0.33 ^d	—	0.22±0.18 ^c	0.54±0.04 ^d	0.07±0.02 ^c
麻阳冰糖橙	1.55±0.17 ^e	2.63±0.21 ^g	—	0.12±0.01 ^e	0.76±0.08 ^b	0.06±0.0 ^d
石门脐橙	1.12±0.16 ^g	4.65±0.33 ^a	—	0.23±0.02 ^c	0.42±0.17 ^c	0.08±0.01 ^b
麻阳脐橙	3.32±0.21 ^a	3.85±0.27 ^d	—	0.35±0.03 ^a	0.47±0.13 ^c	0.06±0.0 ^d
邵阳脐橙	1.85±0.15 ^d	3.28±0.22 ^e	—	0.36±0.04 ^a	0.62±0.54 ^c	0.06±0.01 ^d
浏阳脐橙	1.42±0.13 ^f	4.36±0.34 ^b	—	0.26±0.03 ^b	0.75±0.11 ^b	0.08±0.01 ^b

[†] 同列上标字母不同表示差异显著(P<0.05);—表示未检出。

2.3 8 种甜橙皮提取物抗氧化活性分析

8 种甜橙皮提取物的抗氧化活性结果见图 2。由图 2 可知,8 种甜橙皮中的抗氧化活性具有显著性差异(P<0.05)。DPPH·清除能力为 11.39~33.24 μmol TE/g·样品干重。其中,DPPH·清除活性最高的为邵阳脐橙皮 [(33.24±0.57) μmol TE/g·样品干重],稍高于麻阳脐橙的 [(32.68±1.26) μmol TE/g·样品干重],以石门冰糖橙皮最低;FRAP 以麻阳冰糖橙皮的最高,其值为 (81.45±0.93) μmol TE/g·样品干重,约为石门脐橙 [(41.93±0.87) μmol TE/g·样品干重] 的 2 倍,ABTS⁺·清除能力在 32.40~93.15 μmol TE/g·样品干重,其抗氧化活性最高的为永兴冰糖橙皮,其次为洪江冰糖橙,也以石门脐橙皮最低。综合比较表明,永兴冰糖橙和麻阳冰糖橙具有较显著的抗氧化活性,这些较高的



A、B、C、D、E、F、G、H 分别为永兴冰糖橙、洪江冰糖橙、石门冰糖橙、麻阳冰糖橙、石门脐橙、麻阳脐橙、邵阳脐橙、浏阳脐橙;同一指标字母不同表示差异显著(P<0.05)

图 2 8 种甜橙皮中的抗氧化能力

Figure 2 Antioxidant activity of 8 kinds of sweet orange peels

抗氧化活性可能与提取物中较高的黄酮类化合物含量有很大的关系。

2.4 抗氧化活性成分与抗氧化活性相关性分析

甜橙皮的抗氧化活性(DPPH、FRAP 和 ABTS)与抗氧化活性成分(多酚、黄酮、单宁和 V_C)之间 Spearman 相关性分析结果见表 4。3 种抗氧化活性与多酚、黄酮、单

宁和 V_C 4 种活性成分都存在显著($P<0.01$)的相关性,但抗氧化活性与各抗氧化成分的相关系数均低于 0.8,为中度或低度相关,可能与这些活性成分的相互作用有一定的关系。同时结果表明,多酚与黄酮的含量之间存在很强的相关性($r=0.905,P<0.01$),说明甜橙皮中黄酮的含量所占总多酚含量比例最大。

表 4 抗氧化活性成分和抗氧化活性斯皮尔曼相关系数

Table 4 Spearman correlation coefficients among antioxidant contents and antioxidant activity

指标	多酚	黄酮	单宁	V _C	DPPH	FRAP	ABTS
多酚	1.000	0.905 **	0.886 **	0.817 **	0.468 **	0.452 **	0.405 **
黄酮		1.000	0.808 **	0.877 **	0.411 **	0.519 **	0.538 **
单宁			1.000	0.763 **	0.491 **	0.430 **	0.406 **
V _C				1.000	0.519 **	0.720 **	0.565 **
DPPH					1.000	0.611 **	0.579 **
FRAP						1.000	0.609 **
ABTS							1.000

† ** 表示在 $P<0.01$ 水平有显著性差异。

2.5 主成分和聚类分析

以抗氧化活性成分及抗氧化活性为变量,采用 SPSS 17.0 软件进行主成分分析,由图 3 可知,第 1 主成分具有最大的特征值 4.057,能解释 57.960% 的总变异;第 2、第 3、第 4 主成分特征值分别为 1.069,0.910,0.646,能解释总变异的值分别为 15.265%,12.995%,9.230%。前 4 个主成分能解释 95.450% 的总变异。因此,可以选择 F1、F2、F3 和 F4 主成分作为评价指标。因子载荷阵(表 5)是来自于主成分的原始变量(多酚、黄酮、单宁、V_C、DPPH、FRAP 和 ABTS)和因子之间的相关性。这些数据代表着抗氧化活性成分和抗氧化能力对总变异的贡献。基于 Hair 等^[34]主成分分析理论,载荷因子值 ≥ 0.7 可用来确定最重要变量和主成分。由表 5 可知:第 1 主成分反映的主要指标有:多酚(0.848)、黄酮(0.938)、单宁(0.817)、V_C(0.902);第 2 主成分反映的主要指标有 V_C(-0.058)、DPPH(-0.566)、FRAP(-0.353)和 ABTS(-0.495);第

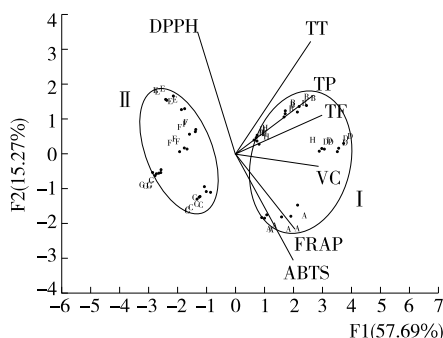
3 主成分反映的主要指标有: V_C (0.334) 和 DPPH (0.702);第 4 主成分反映的主要指标为 FRAP(0.593)和 ABTS(-0.492)。因此,第一主成分主要由多酚、黄酮、单宁和 V_C 来贡献的,这些指标可作为橙皮聚类的重要指标。

根据 8 种不同产地甜橙彼此之间的差异性进行聚类分析,结果见图 4。结合聚类分析结果可知:8 种甜橙大致被分成了三类。由于永兴冰糖橙、洪江冰糖橙、麻阳冰糖橙和浏阳脐橙皮中的多酚、黄酮、单宁和 V_C 含量最高,FRAP 和 ABTS 抗氧化活性也最大,被归为 I 类;石门冰糖橙和石门脐橙皮中含有较多的多酚、黄酮和 V_C,被归为 II 类;麻阳脐橙和邵阳脐橙皮中的抗氧化活性物质含量较低,被归为 III 类。8 种甜橙由于产地和品种不同,橙皮中抗氧化活性物质的含量和抗氧化活性大小不同。因此甜橙皮中抗氧化活性物质的含量及其抗氧化活性可以作为区分不同产地甜橙的重要指标。

表 5 因子载荷阵

Table 5 Factor loading matrix

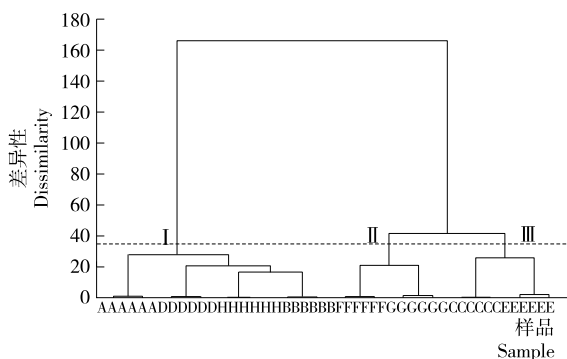
指标	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
多酚	0.848	0.270	-0.297	-0.101	0.319	0.081	-0.019
黄酮	0.938	0.178	-0.159	-0.135	-0.105	-0.070	0.171
单宁	0.817	0.520	-0.008	0.127	-0.125	-0.119	-0.124
V _C	0.902	-0.058	0.334	-0.004	-0.158	0.212	-0.017
DPPH	-0.408	0.566	0.702	-0.087	0.107	-0.012	0.046
FRAP	0.648	-0.353	0.291	0.593	0.121	-0.061	0.031
ABTS	0.624	-0.495	0.326	-0.492	0.060	-0.101	-0.046



TT、TP、TF、VC 分别为总单宁、总酚、总黄酮和 V_C ; DPPH、ABTS、FRAP 分别为 DPPH、ABTS 和 FRAP 抗氧化活性; A、B、C、D、E、F、G、H 分别代表永兴冰糖橙、洪江冰糖橙、石门冰糖橙、麻阳冰糖橙、石门脐橙、麻阳脐橙、邵阳脐橙和浏阳脐橙

图3 8种甜橙皮的得分图

Figure 3 Score plot of 8 kinds of sweet orange peels



A、B、C、D、E、F、G、H 分别代表永兴冰糖橙、洪江冰糖橙、石门冰糖橙、麻阳冰糖橙、石门脐橙、麻阳脐橙、邵阳脐橙和浏阳脐橙

图4 聚类分析树状图

Figure 4 Dendrogram for sweet orange peels obtained from the hierarchical cluster analysis

3 结论

抗氧化活性成分分析结果表明 8 种甜橙果皮中多酚、黄酮、单宁和 V_C 等抗氧化成分具有显著性差异 ($P < 0.05$)。其中以麻阳冰糖橙皮中的黄酮含量、单宁含量和 V_C 的含量都是最高, HPLC 检测结果显示 8 种甜橙的橙皮中黄酮类化合物含量也有显著性差异, 其中含量最高的为橙皮苷, 最低的为新橙皮苷。抗氧化活性结果也表明不同产地和不同品种的甜橙皮中的抗氧化活性具有显著性差异 ($P < 0.05$), 综合比较可知永兴冰糖橙皮和麻阳冰糖橙皮具有相对较显著的抗氧化活性, Spearman 相关性分析表明甜橙皮的抗氧化能力与抗氧化活性成分之间存在显著相关性 ($P < 0.01$)。通过系统聚类和综合主成分分析法, 8 种甜橙大致可分成三类, 第 I 类: 永兴冰糖橙、洪江冰糖橙、麻阳冰糖橙和浏阳脐橙; 第 II 类: 石门冰糖橙和石门脐橙; 第 III 类: 麻阳脐橙和邵阳脐橙。湖南作为柑橘生产大省, 有着丰富的柑橘品种和产量, 尤其是

着中国冰糖橙之乡美誉的麻阳县, 冰糖橙产量全国第一, 而大部分以鲜食为主, 因此加大对冰糖橙和脐橙皮中抗氧化活性成分和黄酮类化合物的含量差异及抗氧化活性能力的研究, 提高甜橙皮深加工很有必要。

参考文献

- [1] 蒲玲玲, 韦京豫, 高蔚娜, 等. 江西脐橙酚酸及类黄酮物质的 HPLC 分析[J]. 营养学报, 2014, 36(1): 74-77, 83.
- [2] 张磊. 脐橙皮中黄酮类化合物的提取和鉴定[D]. 南昌: 江西理工大学, 2008: 31.
- [3] 王金贵, 王永宁, 马兰玉. 橙皮中维生素 C 的提取及含量测定[J]. 科技创新导报, 2010(14): 136, 139.
- [4] 祝爱艳, 杨延峰, 周凯鹏, 等. 赣南脐橙幼果中的多酚与抗氧化活性[J]. 食品科技, 2017, 42(4): 207-211.
- [5] ANAGNOSTOPOULOU M A, KEFALAS P, PAPA-GEORGIOU V P, et al. Radical scavenging activity of various extracts and fractions of sweet orange peel (*Citrus sinensis*) [J]. Food Chemistry, 2006, 94(1): 19-25.
- [6] CHEN Xiu-min, 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.
- [7] INES AMARO M, ROCHA J, VILA-REAL H, et al. In anti-inflammatory activity of naringin and the biosynthesised naringenin by naringinase immobilized in microstructured materials in a model of DSS-induced colitis mice[J]. Food Research International, 2009, 42(8): 1 010-1 017.
- [8] HWANG Sam-long, YEN Gow-chin. Neuroprotective effects of the citrus flavanones against H_2O_2 induced to toxicity in PC12 cells[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(3): 859-864.
- [9] 夏荣木, 陆红玲. 橙皮苷抗肿瘤活性研究进展[J]. 重庆医学, 2018, 47(21): 2 846-2 849.
- [10] MANTHEY J A, GUTHRIE N. Antiproliferative activities of citrus flavonoids against six human cancer cell lines[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(21): 5 837-5 843.
- [11] WANG Yuan-chuen, CHUANG Yueh-chueh, HSU Hsing-wen. The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan[J]. Food Chemistry, 2008, 106(1): 277-284.
- [12] 刘克海, 陈秋林, 谢晶, 等. 分子蒸馏法富集甜橙油特征香气成分[J]. 食品科学, 2012, 33(10): 200-203.
- [13] 黄爱妮, 李丽, 魏静. 超声波辅助提取柑橘皮色素的工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(10): 97-99.
- [14] 刘汉, 蒋诚, 王威, 等. 微波法分批提取柑橘皮中果胶的工艺研究[J]. 广州化工, 2015, 43(7): 84-85, 105.
- [15] 朱玉昌, 周大寨, 王成. 甜橙皮中橙皮苷提取工艺[J]. 食品科学, 2010, 31(22): 264-267.
- [16] 罗巧慧, 黄艳玲, 肖芳, 等. 柑橘皮渣在动物饲料中应用的研究进展[J]. 动物营养学报, 2018, 30(3): 874-880.

- [17] 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.
- [18] 张东峰, 陈家豪, 郭静, 等. 7 种柑橘多酚、黄酮含量及其抗氧化活性比较研究[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(6): 69-74.
- [19] 黄运红, 高兴强, 黎伟伟, 等. 超声波提取脐橙皮黄酮类化合物的工艺研究[J]. 食品科学, 2009, 30(16): 102-105.
- [20] 裴咏萍, 李维林, 张涵庆. 三氯化铝比色法测定中药中总黄酮含量的方法改进[J]. 现代中药研究与实践, 2009(4): 58-60.
- [21] ZIELINSKI A A F, HAMINIUK C W I, ALBERTI A, et al. A comparative study of the phenolic compounds and the in vitro, antioxidant activity of different Brazilian teas using multivariate statistical techniques[J]. Food Research International, 2014, 60(6): 246-254.
- [22] 赵文杰, 薛冰, 胡明华, 等. 葡萄皮渣中单宁的提取纯化及含量测定[J]. 中国酿造, 2010(8): 152-156.
- [23] 马宏飞, 卢生有, 韩秋菊, 等. 紫外分光光度法测定五种果蔬中维生素 C 的含量[J]. 化学与生物工程, 2012, 29(8): 92-94.
- [24] GORJANOVIC S, KOMES D, PASTOR F T, et al. Antioxidant capacity of teas and herbal infusions: Polarographic assessment[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(38): 9 573-9 580.
- [25] LU Xiao-nan, ROSS C F, POWERS J R, et al. Determination of total phenolic content and antioxidant activity of garlic (*Allium sativum*) and elephant garlic (*Allium ampeloprasum*) by attenuated total reflectance-Fourier transformed infrared spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(10): 5 215-5 221.
- [26] OH Jungmin, JO Heonjoo, CHO Ah Reum, et al. Antioxidant and antimicrobial activities of various leafy herbal teas[J]. Food Control, 2013, 31(2): 403-409.
- [27] 黄寿恩, 李忠海, 何新益. 干燥方式对柑橘皮中主要抗氧化成分及其活性的影响[J]. 食品与机械, 2014, 30(5): 190-195.
- [28] HUANG Y S, SUCHEN H. Polymethoxy flavones are responsible for the anti-inflammatory activity of citrus fruit peel[J]. Food Chemistry, 2010, 119(3): 868-873.
- [29] 刘贤青, 张红艳. HPLC-Q-TOF/MS 分析脐橙果实中的类黄酮[J]. 植物科学学报, 2014, 32(6): 638-644.
- [30] 赵永会, 顾丹丹, 马小茗, 等. 赣南脐橙果皮中橙皮苷提取工艺研究[J]. 石家庄学院学报, 2015(3): 13-16.
- [31] 吴有根, 陈燕军, 魏惠珍. 2D-HPLC 测定枳实中柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷及辛弗林的含量[J]. 九江学院学报: 自然科学版, 2016, 31(1): 93-96.
- [32] 王建安, 江海, 陈文强, 等. 柑橘组织中橙皮苷的分析[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(7): 1 659-1 662.
- [33] 刘世尧. 奉节脐橙黄酮类特征性成分 HPLC 色谱指纹图谱构建与应用[J]. 中国农业科学, 2013, 46(19): 4 131-4 148.
- [34] HAIR F, ANDERSON J, TATHAM L, et al. Multivariate data analysis[M]. 7th ed. Upper Saddle River: Prentice Hall Press, 2009: 114.
- (上接第 54 页)
- [5] 尤娟, 罗永康, 张岩春. 驴肉脂肪和脂肪酸组成特点及与其他畜禽肉的分析比较[J]. 食品科技, 2009, 34(2): 118-120.
- [6] 尤娟, 罗永康, 张岩春. 驴肉蛋白质氨基酸组成特点及与其他畜禽肉的分析比较[J]. 农产品加工: 学刊, 2008(12): 93-95.
- [7] XU Fu-ping, ZHANG Lan-wei, CAO Yang, et al. Chemical and physical characterization of donkey abdominal fat in comparison with cow, pig and sheep fats[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2013(90): 1 371-1 376.
- [8] 谢恬, 王丹, 马明娟, 等. OAV 和 GC-O-MS 法分析五香驴肉风味活性物质[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 123-128.
- [9] 钞贺森, 田旭, 于晓华. 肉类消费结构、饲料安全和粮食安全: 农业“供给侧改革”的一个参照系[J]. 农业现代化研究, 2017, 38(5): 737-745.
- [10] 陈修红, 欧克勤, 汪厚银, 等. Heracle 快速气相电子鼻对花椒油气味指纹分析研究[J]. 食品科技, 2016, 41(12): 256-261.
- [11] 徐微微, 姚瑞基, 袁维新, 等. 宁夏滩羊后腿肉营养评价及挥发性风味物质分析[J]. 肉类研究, 2017, 31(10): 41-45.
- [12] 吴燕燕, 王悦齐, 李来好, 等. 基于电子鼻与 HS-SPME-GC-MS 技术分析不同处理方式腌干带鱼挥发性风味成分[J]. 水产学报, 2016, 40(12): 1 931-1 940.
- [13] 向琴, 高柳, 车振明, 等. 基于电子鼻的花椒油氧化判别分析[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(7): 288-294.
- [14] 黄鹤, 耿丽晶, 陈博, 等. 基于电子鼻对不同发酵阶段蟹酱加热前后特征风味的分析[J]. 食品工业科技, 2018, 39(9): 239-242, 251.
- [15] 田怀香, 孙宗宇. 电子鼻在金华火腿香精识别中的应用[J]. 中国调味品, 2008, 33(11): 61-64.
- [16] PANSERI S, SONCIN S, CHIESA L M, et al. Headspace solid-phase microextraction gas-chromatographic mass-spectrometric method (HS-SPME-GC/MS) to quantify hexanal in butter during storage as marker of lipid oxidation[J]. Food Chemistry, 2011, 127(2): 886-889.
- [17] 罗玉龙, 靳志敏, 刘夏炜, 等. 肉制品中香味物质形成原因研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(2): 254-258.
- [18] 王小龙, 黄兴国, 刘祝英. 多不饱和脂肪酸对畜禽产品脂肪酸的影响[J]. 饲料博览, 2007(10): 28-30.
- [19] RULE D C, BROUGHTON K S, SHELLITO S M, et al. Comparison of muscle fatty acid profiles and cholesterol concentrations of bison, beef cattle, elk, and chicken[J]. Journal of Animal Science, 2002, 80(5): 1 202-1 211.
- [20] 王建辉, 王秀, 陈奇, 等. 氧化分解过程中亚油酸组成成分及挥发性物质的变化[J]. 食品与机械, 2016, 32(5): 5-10.