

融安金桔不同生长期果实品质特性比较

李俊, 傅曼琴, 徐玉娟, 吴继军, 余元善, 温靖

(广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业部功能食品重点实验室, 广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610)

摘要: 以广西融安特产油皮金桔和脆皮金桔果实为对象, 研究金桔果实不同生长时期的理化性状及其活性成分动态变化规律。结果表明, 从9月到12月, 金桔的单果重、出汁率、pH值、可溶性固形物和糖酸比等理化指标均上升, 果籽率和可滴定酸含量下降; 主要糖含量分别从39.04和32.38 mg/g上升至111.23和137.11 mg/g; 主要有机酸为抗坏血酸、苹果酸和草酸, 其中抗坏血酸含量先上升后下降, 10月份为金桔抗坏血酸含量高峰期(分别为48.23和23.20 mg/g), 而苹果酸和草酸含量一直下降; 与9月份相比, 12月份的油皮和滑皮金桔总黄酮含量分别从3.45和2.14 mg RE/g下降至1.21和0.76 mg RE/g, 其中特征性黄酮金柑苷含量显著上升; 总酚含量和抗氧化活性均显著下降。两个品种之间, 成熟单果重、可滴定酸、总黄酮和橙皮苷含量无显著差异, 油皮金桔的果籽率、抗坏血酸、金桔苷和总酚含量以及总抗氧化能力均显著高于脆皮金桔, 而其出汁率、pH值、可溶性固形物、糖酸比、果糖、葡萄糖、蔗糖、苹果酸、草酸和芦丁含量均显著低于后者。本研究明确了两种金桔不同生长期的果实品质特性, 为金桔果实的开发和利用提供了理论依据。

关键词: 金桔; 果实品质; 黄酮; 抗氧化活性

文章编号: 1673-9078(2021)02-138-146

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.2.0762

Comparison of Fruit Quality and Characteristics at Different Growth Stages of Kumquat from Rongan

LI Jun, FU Man-qin, XU Yu-juan, WU Ji-jun, YU Yuan-shan, WEN Jing

(Sericultural & Agri-Food Research Institute Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China)

Abstract: A study on the dynamic change of the physicochemical properties and the active ingredients of kumquat fruits at different growth stages was carried out with Guangxi Rongan specialty *Fortunella margarita* (Lour.) 'Youpi' (YP) and *Fortunella margarita* (Lour.) 'Cuipi' (CP). The results showed that from September to December, the physical and chemical indexes such as single fruit weight, juice yield, pH value, soluble solids, and sugar-acid ratio of kumquat increased, and the fruit seed rate and titratable acid content decreased. The main sugar content rose from 39.04 and 32.38 mg/g to 111.23 and 137.11 mg/g, respectively. The main organic acids were ascorbic acid, malic acid and oxalic acid, the ascorbic acid content increased first and then decreased. In October, kumquat ascorbic acid content peaked (48.23 and 23.20 mg/g, respectively). While malic acid and oxalic acid contents continued to decline. Compared with September, the total flavonoid contents of YP and CP kumquat decreased from 3.45 and 2.14 mg RE/g to 1.21 and 0.76 mg RE/g respectively in December, in which the characteristic flavonoid fortunellin content increased significantly. The total phenol content and antioxidant activity decreased significantly. Between the two

引文格式:

李俊,傅曼琴,徐玉娟,等.融安金桔不同生长期果实品质特性比较[J].现代食品科技,2020,37(2):138-146

LI Jun, FU Man-qin, XU Yu-juan, et al. Comparison of fruit quality and characteristics at different growth stages of kumquat from rongan [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 37(2): 138-146

收稿日期: 2020-08-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(31901713); 广东省农村科技特派员项目(T2018040); 广东省农业技术研发项目(2018LM2175); 广东省现代农业产业技术体系创新团队建设项目(2019KJ110); 广州市科技计划项目(201904020012)

作者简介: 李俊(1986-), 男, 助理研究员, 研究方向: 农产品加工

通讯作者: 傅曼琴(1985-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品加工

varieties, there were no significant differences in mature single fruit weight, titratable acid, TFs, and hesperidin content, and the fruit seed rate, ascorbic acid, fortunellin, TPs content, and total antioxidant capacity of YP were significantly higher than those of CP. While the juice yield, fruit juice pH, soluble solids, sugar-acid ratio, fructose, glucose, sucrose, malic acid, oxalic acid, and rutin content of YP were significantly lower than those of CP. This study clarified the fruit quality characteristics of the two kinds of kumquat at different growth stages and provided a theoretical basis for the development and utilization of kumquat fruit.

Key words: kumquat; fruit quality; flavonoids; antioxidant activity

金桔又名金橘、金柑、金弹、罗浮、牛奶桔等，为芸香科金橘属植物金橘 *Fortunella margarita* (Lour.) Swingle 的果实，是药食兼用型水果，不仅清甜爽口，且营养价值极高，具有理气、解郁、消食、开胃、化痰、醒酒等功效，主治胸闷郁结、腹脘痞胀、食滞纳呆、化痰止咳以及伤酒口渴等症。金桔果皮富含黄酮类活性物质^[1]，其总黄酮含量显著高于其他品种柑桔皮。金桔黄酮对羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧阴离子自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 均有良好的清除作用^[2]，还可通过修复胰岛 β 细胞以及提高胰岛 β 细胞分泌胰岛素的能力来提高小鼠体内胰岛素的浓度，从而调节血糖和改善糖耐量^[3]。金桔多酚具有抗氧化、抗病毒等多种药理活性^[4,5]，亦可显著降低高胆固醇血症的血浆总胆固醇，胆固醇及甘油三酯的含量^[6]。金桔多糖通过提高血浆和组织中脂肪酶活性、降低胆固醇含量和增强抗氧化醇活性等途径达到对高血脂症大鼠的降血脂作用^[7]。此外，金桔果实中含油率约为 1~2%^[8]，油质温和，品质为柑桔类精油之最，是重要的化工原料、食用香精及日化香精。金桔精油可通过抑制 p38 MAPK 和 NF-KB 信号通路减轻脂多糖诱导的小鼠急性肺损伤^[9]。总之，金桔具有抑菌、抗氧化、抗癌、调节免疫、降脂及防治心脑血管疾病等多种功效，因此经常摄食对提高免

疫力、预防血栓及动脉粥样硬化等慢性病益处多多。

金桔多产于中国南方，广东、广西、台湾、福建等省均有分布。广西“融安金桔”为中国国家地理标志产品，种植历史悠久，作为融安县传统特产水果，素有“长寿果”的美称。果表富有光泽，清香甜脆，油泡细密，含芳香油、维生素 A、维生素 C、磷、果胶及粗纤维等，风味浓郁，入口化渣，甜蜜可口，品味佳。金桔成熟期为每年十月底至十二月初^[10]，采收期不同，其口感风味、营养品质亦不同，本研究以产自融安地区的两个金桔品种（油皮金桔和脆皮金桔）的不同生长发育时期的金桔果实为研究对象，分析其果实性状、理化特性及营养活性成分等动态变化规律，以期为金桔的科学采收、质量控制和进一步精深加工提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料

油皮金桔和脆皮金桔均产自广西融安县大将镇，生长期为 2019 年 9 月至 12 月，由广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所徐玉娟研究员鉴定为油皮金桔和脆皮金桔。具体样品编号如表 1 所示。

表 1 供试样品信息表

Table 1 Summary of the samples harvested at different time

样品编号	组别	品种名	采集时间
1	油皮	<i>Fortunella margarita</i> (Lour.) 'Youpi'	2019.9.10
2		<i>Fortunella margarita</i> (Lour.) 'Youpi'	2019.10.10
3		<i>Fortunella margarita</i> (Lour.) 'Youpi'	2019.11.10
4		<i>Fortunella margarita</i> (Lour.) 'Youpi'	2019.12.10
5	脆皮	<i>Fortunella margarita</i> (Lour.) 'Cuipi'	2019.9.10
6		<i>Fortunella margarita</i> (Lour.) 'Cuipi'	2019.10.10
7		<i>Fortunella margarita</i> (Lour.) 'Cuipi'	2019.11.10
8		<i>Fortunella margarita</i> (Lour.) 'Cuipi'	2019.12.10

1.2 主要试剂

乙醇（分析纯），中粮生化能源有限公司；乙腈，上海昊化化工有限公司；磷酸氢二铵，吴江市黎里东阳助剂厂；偏磷酸，南通天昊化工有限公司；

Folin-Ciocalteu，广州市齐云生物技术有限公司；无水碳酸钠，亚硝酸钠，氢氧化钠，天津市福晨化学试剂厂；没食子酸，甲醇（分析纯），天津市大茂化学试剂厂；乙酸乙酯，南京化学试剂股份有限公司；甲醇（色谱纯），天津市富宇精细化工有限公司；硝酸铝，天津

市科密欧化学试剂有限公司; 芦丁, 湖南奥驰生物科技有限公司。1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH), 二硫代苏糖醇 (TPTZ), 2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐 (ABTS), 日本东京化成工业; 6-羟基-2,5,7,8-四甲基色烷-2-羧酸 (Trolox), 美国 Sigma 公司。

1.3 主要仪器设备

电子天平 ME204, pH 计, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; G&GJJ1000 型电子天平, 常熟市双杰测试仪器厂; RFM340+全自动台式折光仪, 桂宁(上海)实验器材有限公司超声波清洗机, 上海之信仪器有限公司; UV1800 型紫外可见分光光度计, 日本津岛公司; JW-1042 低速大容量离心机, 安徽嘉文仪器装备有限公司; HWS-24 型电热恒温水浴锅, 上海一恒科学仪器有限公司; 旋转蒸发仪, 东京理化器械株式会社; 高效液相色谱仪, 日本津岛公司; Tecan Infinite F200/M200 型多功能酶标仪, 瑞士 TECAN 集团公司。

1.4 试验方法

1.4.1 果实理化性状

单果重、果籽占比、出汁率用电子天平测定; 果汁 pH 值用 pH 计测定, 可溶性固形物含量用折光仪测定, 可滴定酸含量采用 NaOH 中和滴定法测定。

1.4.2 总酚、总黄酮含量的测定^[11]

总酚含量采用福林酚法进行测定: 分别取样液 1 mL, 加入 1 mL 的福林-酚试剂, 用 7.5% 的 Na_2CO_3 水溶液定容至 25 mL, 混匀后在室温下暗处静置 2 h 后, 取上清液, 分光光度计在 700 nm 处测定其吸光度。以没食子酸为标准品绘制标准曲线方程如下, 结果以没食子酸当量 (mg GE/g) 表示:

$$y=31.285x-0.0535, R^2=0.9928$$

总黄酮含量采用改良的比色法进行测定: 分别取样液 1 mL, 加入 5% 的 NaNO_2 溶液 1 mL, 混匀, 5 min 后加入 10% 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 1 mL, 5 min 后加入 0.04 g/mL NaOH 水溶液 10 mL 并混匀, 用去离子水定容至 25 mL, 充分混匀, 静置 15 min 后, 取上清液在 510 nm 处测定吸光度。以芦丁为标准品绘制标准曲线方程如下, 结果以芦丁当量 (mg RE/g) 表示:

$$y=5.282x-0.0432, \text{相关系数 } R^2=0.9939$$

1.4.3 主要糖分含量的测定^[12]

采用高效液相色谱法 (HPLC) 测定, 包括果糖、葡萄糖和蔗糖。色谱柱为 Shodex Asahipak NH2P-50 4E (4.6 mm×250 mm), 检测器为蒸发光 (ELSD) 检

测器, 柱温 40 °C, 漂移管温度为 50 °C, 流动相为 70% 乙腈, 流速 1 mL/min, 进样量为 10 μL 。

表 2 三种糖类化合物的标准曲线

Table 2 The standard curves for three carbohydrate

化合物	标准曲线	R^2
果糖	$y=536152x-336531$	0.9968
葡萄糖	$y=451120x-376235$	0.9923
蔗糖	$y=569345x-546975$	0.9962

1.4.4 主要有机酸含量测定^[12]

采用 HPLC 法进行测定, 包括抗坏血酸、苹果酸和草酸。色谱条件: C18 色谱柱 (4.6×250 mm, 5 μm), 柱温 30 °C; 二极管阵列检测器 (PDA), 检测波长 210 nm; 流动相: 0.1% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 调节 pH 值 2.7; 流速: 1 mL/min; 进样量: 10 μL 。

表 3 三种有机酸类化合物的标准曲线

Table 3 The standard curves for three organic acids

化合物	标准曲线	R^2
抗坏血酸	$y=935872x-55033$	0.9996
苹果酸	$y=538290x-2469.2$	0.9933
草酸	$y=512987x+206718$	0.9928

1.4.5 主要黄酮类物质含量测定^[13]

采用 HPLC 法进行测定。色谱条件: C18 色谱柱 (4.6×250 mm, 5 μm), 柱温 30 °C; 二极管阵列检测器 (PDA), 流动相: 1% 甲酸 (A), 甲醇 (B); 0~10 min, 10% A, 90% B; 10~14 min, 30% A, 70% B; 14~15 min, 50% A, 50% B; 15~20 min, 90% A, 10% B; 检测波长 280 nm; 流速: 0.8 mL/min; 进样量: 10 μL 。

表 4 三种黄酮类化合物的标准曲线

Table 4 Standard curves for three flavonoids

化合物	标准曲线	R^2
芦丁	$y=532842x-35432$	0.9949
橙皮苷	$y=2865907x-15969$	0.9991
金桔苷	$y=2357957x-51582$	0.9884

1.4.6 总抗氧化能力测定

表 5 三种抗氧化检测方法的标准曲线

Table 5 Standard curves for three antioxidant detection methods

方法	标准曲线	R^2
DPPH	$y=7.3183x+0.0044$	0.9989
FRAP	$y=4.8168x-0.0023$	0.9991
ABTS	$y=6.1025x+0.2399$	0.9745

分别采用 DPPH、FRAP 和 ABTS 方法测定金桔果实的 Trolox 等效抗氧化能力。

DPPH 法: 参照 Barreca 等^[14]的方法, 稍作改动。50 μL 待测液加 150 μM DPPH 甲醇溶液, 室温避光反

应 20 min, 用酶标仪测定波长 517 nm 处的吸光度, 以 Trolox 为标准品, 测定不同浓度的 Trolox 对 DPPH 自由基的清除率, 绘制标准曲线。结果以 Trolox 当量表示 (mmol TE/g)。

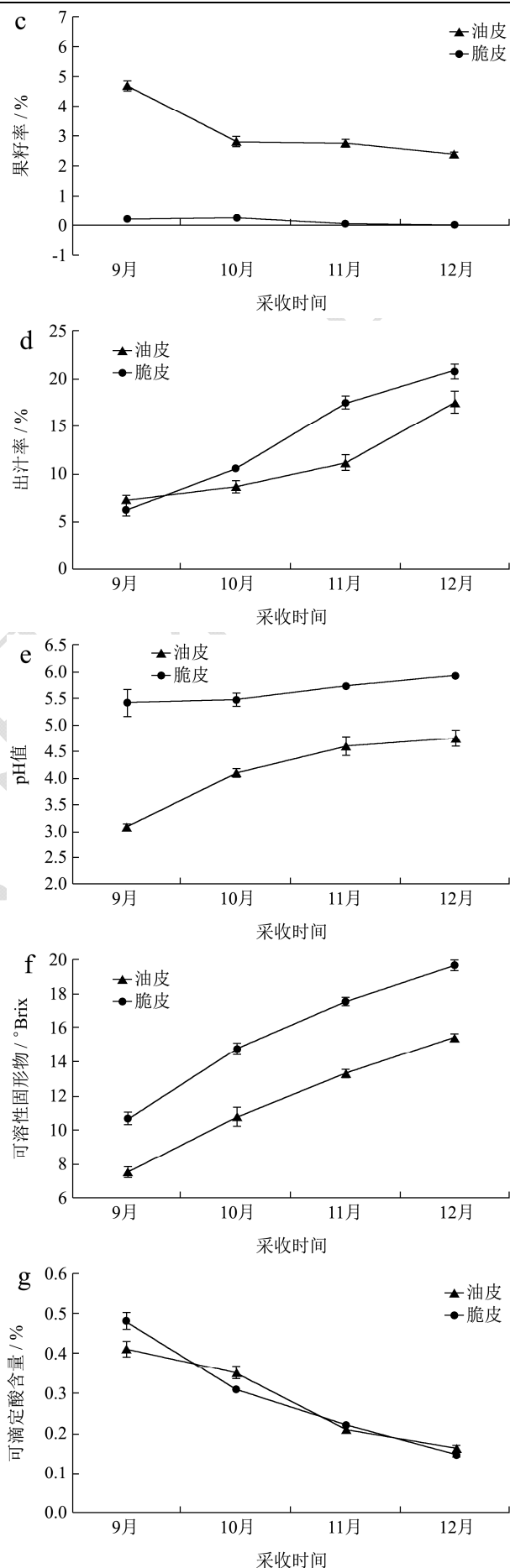
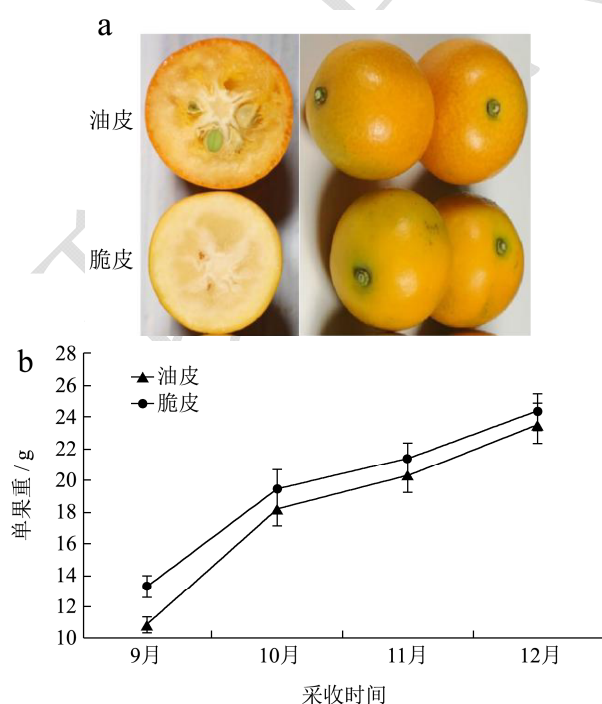
FRAP 法: 参照 Hamrouni-Sellami 等^[15]的方法, 稍加改动。20 μ L 待测液加 180 μ L FRAP 反应液 (10 mM TPTZ, 20 mM FeCl₃), 反应 30 min, 测定 593 nm 处吸光值。以 Trolox 为标准品, 测定不同浓度的 Trolox 对铁离子的还原力, 绘制标准曲线。结果以 Trolox 当量表示 (mmol TE/g)。

ABTS 法: 参照 Jimenez-Zamora 等^[16]的方法, 稍加改动。将 7.4 mM 的 ABTS 溶液和 2.6 mM 的过硫酸钾溶液 1:1 混合, 在室温、避光的条件下静置过夜, 形成 ABTS 储备液。使用前用无水乙醇稀释至 734 nm 波长处吸光度为 0.7 ± 0.02 。取适当稀释后的待测样品 10 μ L, 加入 190 μ L ABTS 溶液, 室温条件下避光反应 6 min, 测定波长 734 nm 处吸光度。以 Trolox 为标准品, 测定不同浓度的 Trolox 对 ABTS⁺的清除率, 绘制标准曲线, 结果以 Trolox 当量表示 (mmol TE/g)。

1.5 数据处理分析

所有试验重复三次, 实验结果以平均值 $\pm$ 标准差表示, 所有统计分析采用 SPSS 20.0 进行。采用单因素方差分析 (ANOVA) 和 Tukey 检验对同一品种不同采收期的金桔果实进行多重比较。并进行 t 检验, 比较不同品种在同一采收期的差异, $p < 0.05$ 。

2 结果与讨论



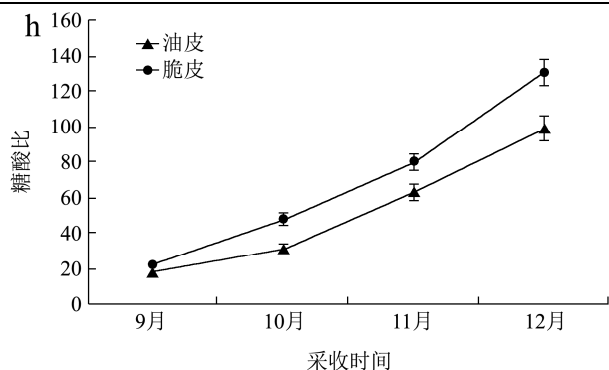


图1 金桔不同生长期间果实理化性状

Fig.1 The fruit physicochemical properties of kumquat during different growth periods

注: a: 12 月份果形; b: 单果重; c: 果籽率; d: 出汁率; e: pH 值; f: 可溶性固形物; g: 可滴定酸; h: 糖酸比。

2.1 不同生长期间金桔果实理化性状比较分析

成熟后的油皮金桔油包多、籽大, 口感甜味一般、稍显辛涩, 麻嘴; 而脆皮金桔几乎无油包, 少籽或无籽, 吃起来纯甜无辣味。不同采收期间两种金桔的单果重、果籽占比、出汁率、pH 值、可溶性固形物、可滴定酸以及糖酸比等果实性状比较如图 1 所示。

两种金桔随生长期的延长, 单果重逐渐增大, 但是两种金桔之间无显著性差异; 成熟的油皮金桔的果籽质量占整果的 2.38%, 显著高于脆皮金桔; 出汁率显著上升, 生长后期, 脆皮金桔的出汁率显著高于油皮金桔; 9~12 月期间, 脆皮金桔的 pH 值、可溶性固形物以及糖酸比均显著高于油皮金桔, 但二者可滴定

酸含量无显著性差异。

糖、酸含量及其配比是影响果实风味的重要指标。有研究发现, 低糖高酸的果实风味过酸, 而高糖低酸的果实风味清甜却寡淡, 都不适宜作为鲜食。有研究发现, 在苹果中果实糖酸比和含糖量无关, 主要取决于含酸量, 含酸量在 0.2%~0.5% 的品种, 甜酸适宜, 鲜食品质好^[17]。本研究中, 金桔的可溶性固形物含量、糖酸比随生长期延长而上升, 可滴定酸含量显著下降, 完全成熟后脆皮金桔的糖酸比 (130.69) 显著高于油皮金桔 (99.00), 这也是脆皮金桔比油皮金桔口感较甜的原因。

2.2 不同生长期间金桔果实主要糖分含量变化

采用高效液相色谱法从金桔果汁中检测到三种主要糖类化合物, 果糖、葡萄糖和蔗糖, 用外标法进行糖组分的定量分析, 三种糖均随生长期延长而积累, 但是增长幅度不一致, 9~12 月期间, 油皮金桔的果糖含量一直在增加, 葡萄糖和蔗糖只在早期增长较快, 后期 11~12 月其含量无显著增加; 而脆皮金桔的三种糖类均在早期迅速积累, 后期无显著变化。至成熟末期, 油皮金桔的果糖、葡萄糖和蔗糖含量分别为 9 月时的 4.46 倍、2.62 倍和 2.32 倍, 脆皮金桔分别增长至 6.25 倍、4.90 倍和 2.19 倍, 积累最多的是果糖, 其次是葡萄糖, 蔗糖含量最低, 且脆皮金桔的三种糖含量均显著高于油皮金桔。据报道, 梨的成熟果实中积累的可溶性糖为葡萄糖和果糖, 在果实迅速生长期也是葡萄糖和果糖的迅速积累期^[18]。

表 6 油皮金桔和脆皮金桔不同生长期间果实主要糖分含量变化 (mg/g)

Table 6 The changes of main sugar content of kumquat fruit during different growth periods (mg/g)

采收时间	果糖		葡萄糖		蔗糖		总糖	
	油皮	脆皮	油皮	脆皮	油皮	脆皮	油皮	脆皮
9 月	12.50±1.08 ^d	11.29±1.68 ^c	15.44±1.18 ^b	7.57±0.12 ^{c*}	11.10±0.55 ^b	13.42±0.34 ^b	39.04±1.81 ^c	32.38±2.16 ^c
10 月	23.69±1.65 ^c	34.48±2.11 ^{b*}	26.67±1.19 ^a	14.32±1.03 ^{b*}	15.96±1.19 ^b	14.84±1.16 ^b	66.32±4.06 ^b	63.64±4.52 ^b
11 月	44.85±2.86 ^b	66.29±2.88 ^{a*}	27.17±2.13 ^a	26.11±0.87 ^a	22.56±1.21 ^a	28.68±1.19 ^a	94.58±7.15 ^a	121.08±5.69 ^{a*}
12 月	55.86±3.12 ^a	70.58±4.25 ^{a*}	29.62±1.17 ^a	37.11±1.26 ^{a*}	25.75±0.99 ^a	29.42±2.22 ^{a*}	111.23±6.28 ^a	137.11±8.74 ^{a*}

注: 同一列的不同小写字母表示同一品种不同采收期之间存在显著性差异 ($p<0.05$); 星号表示同一采收期不同品种之间存在显著性差异 ($p<0.05$)。表 7 同。

表 7 油皮金桔和脆皮金桔不同生长期间果实主要有机酸含量变化 (mg/g)

Table 7 The changes of main organic acid content of kumquat fruit during different growth periods (mg/g)

采收时间	抗坏血酸		苹果酸		草酸	
	油皮	脆皮	油皮	脆皮	油皮	脆皮
9 月	20.19±1.04 ^c	12.15±0.81 ^{b*}	8.54±0.14 ^a	12.66±1.14 ^{a*}	6.62±0.14 ^a	10.48±0.27 ^{a*}
10 月	48.23±2.32 ^a	23.20±1.02 ^{a*}	7.31±0.14 ^a	10.60±1.11 ^{a*}	2.60±0.12 ^b	7.95±0.36 ^{b*}
11 月	30.39±1.65 ^b	20.26±1.82 ^{a*}	4.92±0.17 ^b	6.87±0.28 ^{b*}	1.87±0.08 ^{bc}	6.84±0.46 ^{b*}
12 月	13.45±0.83 ^d	8.37±0.24 ^{c*}	3.21±0.24 ^b	6.65±0.14 ^{b*}	1.65±0.04 ^c	5.67±0.24 ^{b*}

2.3 不同生长期间金桔果实主要有机酸含量

变化

采用高效液相色谱法从金桔果汁中检测到三种主要有机酸, 抗坏血酸、苹果酸和草酸。其中抗坏血酸含量随生长期延长先上升后下降, 10 月份采收的金桔抗坏血酸含量达到峰值, 且油皮金桔 (48.23 mg/g) 显著高于脆皮金桔 (23.20 mg/g); 苹果酸和草酸含量均随生长期延长而下降, 下降幅度最大的为油皮金桔的草酸含量从 9 月份的 6.62 mg/g 下降至 1.65 mg/g, 脆皮金桔的苹果酸和草酸含量均显著高于油皮金桔。在生长发育过程中, 果实中的有机酸一方面作为代谢底物用于氨基酸、酯类、醇类以及醛类等物质的形成, 另一方面也是三羧酸循环过程的重要中间产物和能量物质, 因此果实的成熟过程中有机酸起到了重要作用, 苹果中的有机酸含量随果实的成熟亦逐渐下降^[19]。

2.4 不同生长期间金桔果实总黄酮和主要黄

酮类化合物含量变化

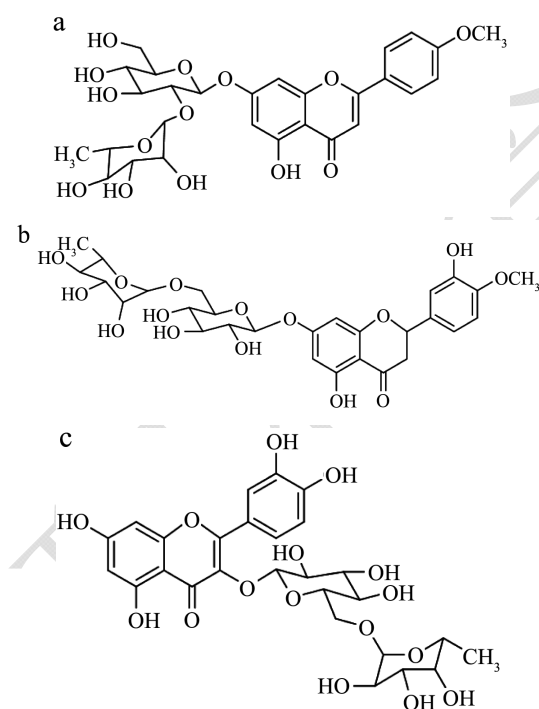


图 2 三个主要黄酮类化合物的结构式

Fig.2 Structure of three main flavonoids

注: a: 金柑苷; b: 橙皮苷; c: 芦丁。

金桔生长期间, 总黄酮含量逐渐下降, 如图 3a 所示从 9 月至 12 月, 油皮金桔的总黄酮含量从 3.45 mg RE/g 下降至 1.21 mg RE/g, 脆皮金桔从 2.14 mg RE/g 下降至 0.76 mg RE/g。成熟前期 9~10 月, 油皮金桔的

总黄酮含量显著高于脆皮金桔 ($p<0.05$), 而到成熟后期 11~12 月, 两者无显著性差异 ($p>0.05$)。

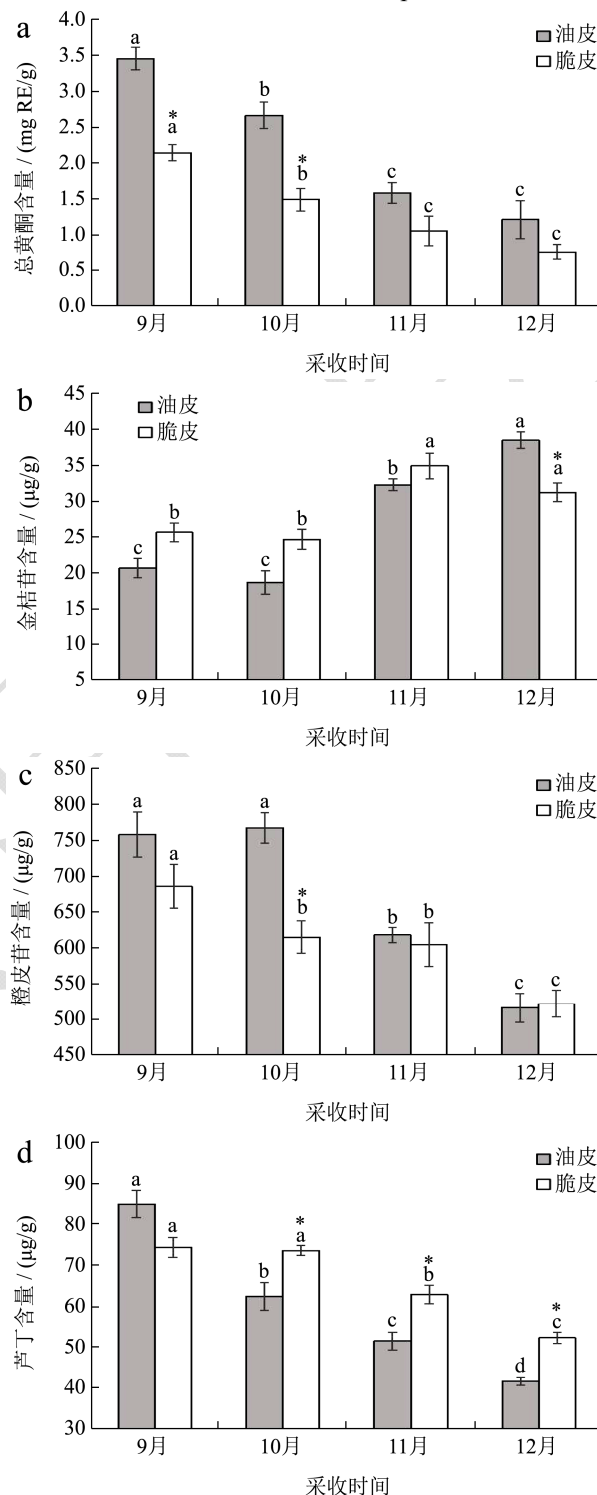


图 3 金桔不同生长期间果实黄酮含量变化

Fig.3. The changes of flavonoids content in kumquat fruit during different growth periods

注: a: 总黄酮; b: 金柑苷; c: 橙皮苷; d: 芦丁。同一系列的不同小写字母表示同一品种不同采收期之间存在显著性差异 ($p<0.05$); *表示同一采收期不同品种之间存在显著性差异 ($p<0.05$)。

采用高效液相色谱法从总黄酮中检测到 3 个主峰, 经标准品对照并结合文献报道, 分别鉴定为金柑苷^[20]、橙皮苷^[21]和芦丁^[22], 结构图如图 2, 采用外标法对其进行定量分析, 结果表明两种金桔果实中, 橙皮苷含量最高 (516.24~767.45 $\mu\text{g/g}$), 远远高于其他 2 个化合物 (金柑苷 18.71~38.56 $\mu\text{g/g}$, 芦丁 41.69~84.97 $\mu\text{g/g}$)。从图 3b~d 可以看出, 9~12 月期间, 金柑苷的含量呈上升趋势, 而橙皮苷和芦丁含量显著下降。9~11 月期间, 油皮金桔和脆皮金桔的金柑苷含量无显著差异, 到成熟后期 12 月, 油皮金桔的金柑苷含量显著高于脆皮金桔; 10 月份油皮金桔的橙皮苷含量显著高于脆皮金桔, 其他月份则无显著差异; 9 月份两者的芦丁含量无显著差异, 而随着果实的成熟, 10~12 月期间, 脆皮金桔的芦丁含量均显著高于油皮金桔。总体上, 金桔果实生长期总黄酮含量下降, Barreca 等报道未成熟的金桔汁总黄酮含量是成熟金桔汁的 3 倍, 与本文结果一致^[2]; 在酸橙果实生长过程中, 总黄酮含量下降, 但是其中有些化合物如野漆树苷、橙皮苷等含量上升, 芦丁、柚皮苷等含量下降^[23]。说明果实成熟期间, 黄酮类物质发生着转化积累或者降解, 具体生物合成机制有待进一步研究。

2.5 不同生长期金桔果实总酚含量和抗氧化活性分析

如图 4a 所示, 9 月至 12 月期间, 油皮金桔和脆皮金桔的总酚含量均显著下降, 且油皮金桔的总酚含量始终高于脆皮金桔, 油皮金桔总酚从 5.12 下降至 3.23 mg GAE/g, 脆皮金桔从 3.47 下降至 1.69 mg GAE/g。酚类物质是果实抗氧化能力的主要因素, 有研究报道了抗氧化能力与总酚含量之间的相关性^[24,25]。测定天然产物体外抗氧化活性的方法有多种, 如 FRAP、DPPH、ABTS、ORAC 法等, 然而, 由于植物化学组成的复杂以及氧化过程的复杂性, 抗氧化活性可能是不同机制的结果, 如抑制过氧化物的分解, 中断连续的脱氢反应, 阻止清除自由基、还原能力或者结合过渡金属离子催化剂, 因此, 仅用一种方法无法全面评估植物提取物的抗氧化活性^[26,27]。本研究采用 FRAP、DPPH 和 ABTS 法测定金桔果实总酚的抗氧化活性, 结果表明其抗氧化活性亦显著下降 (图 4b~d), 且油皮金桔的 FRAP 值 (1.52~3.66 mmol TE/g)、DPPH 值 (4.05~6.02 mmol TE/g) 和 ABTS 值 (1.36~2.59 mmol TE/g) 分别高于脆皮金桔 (0.29~2.07 mmol TE/g, 2.69~4.40 mmol TE/g 和 0.52~1.66 mmol TE/g)。该趋势与文献报道一致, 未成熟金桔果实中的

黄酮类化合物对 DPPH·(约 79%) 和 ABTS·⁺(约 93%) 的抗氧化作用贡献最大, 而成熟的金桔总酚、总黄酮含量仅为未成熟金桔的三分之一左右^[2]。

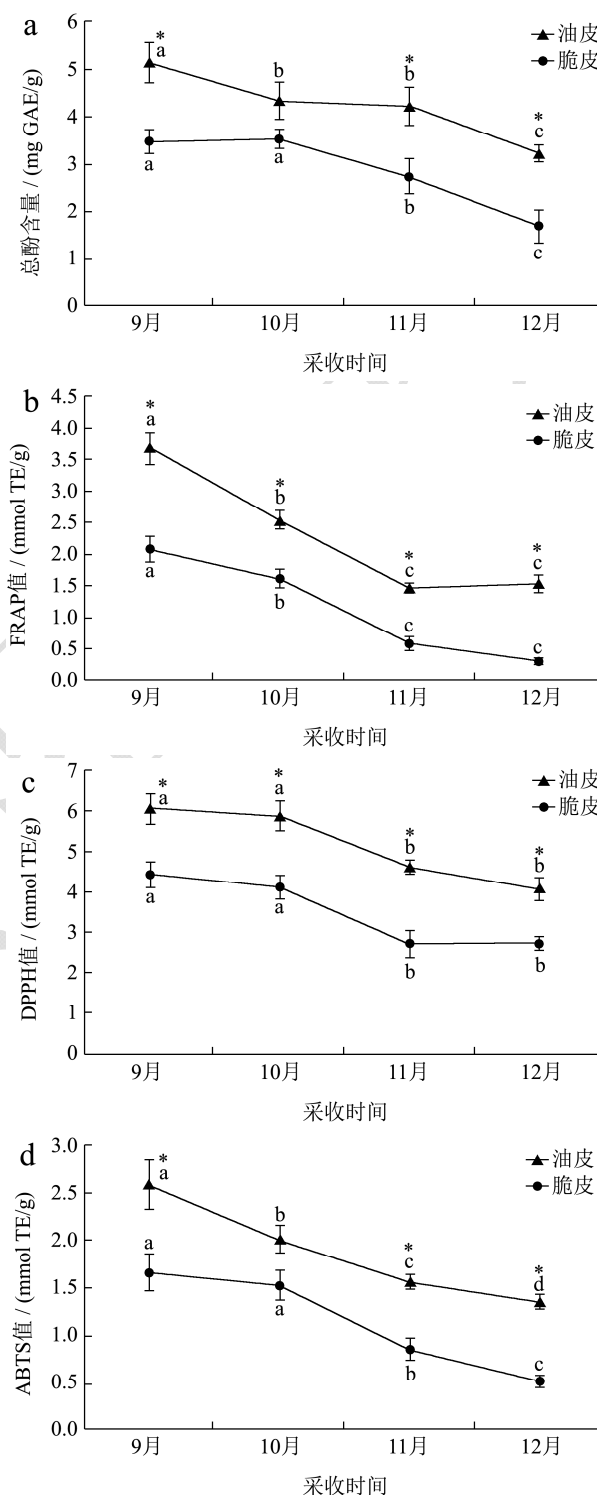


图 4 金桔不同生长期果实总酚含量和抗氧化活性变化

Fig.4 The changes of TPs content and antioxidant activity of kumquat fruit during different growth periods

注: a: 总酚; b: FRAP 值; c: DPPH 值; d: ABTS 值。同一系列的不同小写字母表示同一品种不同采收期之间存在显著性差异 ($p < 0.05$); *表示同一采收期不同品种之间存在显著性

差异 ($p < 0.05$)。

3 结论

本研究结果表明,从9月到12月,金桔的单果重、出汁率、pH值、可溶性固形物和糖酸比等理化指标上升,果籽率和可滴定酸含量下降,油皮金桔和脆皮金桔的成熟单果重、可滴定酸含量均无显著差异,油皮金桔的果籽率显著高于脆皮金桔,而其出汁率、果汁pH值、可溶性固形物以及糖酸比显著低于脆皮金桔;金桔果实的主要糖组分为果糖、葡萄糖和蔗糖,三者含量均增加至9月份的2倍以上,完全成熟时,脆皮金桔的三种糖含量均显著高于油皮金桔;主要有机酸为抗坏血酸、苹果酸和草酸,其中抗坏血酸含量先上升后下降,而苹果酸和草酸含量一直下降,且抗坏血酸含量油皮>脆皮金桔,而草酸含量油皮<脆皮金桔;金桔的总黄酮含量呈下降趋势,9~10月,总黄酮含量油皮金桔>脆皮金桔,后期二者无显著差异;主要黄酮组分为金桔苷、橙皮苷和芦丁,其中金桔苷含量上升,而后两个化合物含量下降,成熟后期,金桔苷含量油皮>脆皮金桔,芦丁含量油皮<脆皮,二者橙皮苷含量无显著差异;总酚含量下降,油皮金桔的总酚含量和总抗氧化活性均显著高于脆皮金桔。综上所述,通过本研究明确了9~12月期间,金桔果实的理化性状以及活性成分动态变化规律,探明了油皮金桔和脆皮金桔的两个品种在不同时期的特点,为两种金桔的科学采收、质量控制和进一步精深加工提供了理论依据。

参考文献

- [1] 韦媛媛. 广西不同品种橘皮黄酮的含量分析[J]. 广西工学院学报, 2012, 23(4): 86-88
WEI Yuan-yuan. Content analysis of flavonoids in different varieties of pericarpium citri reticulatae in Guangxi [J]. Journal of Guangxi University of Technology, 2012, 23(4): 86-88
- [2] Barreca D, Bellocco E, Caristi C, et al. Kumquat (*Fortunella japonica* Swingle) juice: flavonoid distribution and antioxidant properties [J]. Food Research International, 2011, 44(7): 2190-2197
- [3] 黎继烈, 李忠海, 钟海雁, 等. 金柑黄酮对小鼠血糖的影响[J]. 中药药理与临床, 2007, 23(3): 42-44
LI Ji-lie, LI Zhong-hai, ZHONG Hai-yan, et al. Effect of kumquat flavone on blood glucose in mice [J]. Pharmacology and Clinics of Chinese Materia Medica, 2007, 23(3): 42-44
- [4] Lou S N, Lai Y C, Hsu Y S, et al. Phenolic content, antioxidant activity and effective compounds of kumquat extracted by different solvents [J]. Food Chemistry, 2015, 197(Pt A), 1-6
- [5] Nagahama K, Eto N, Shimojo T, et al. Effect of kumquat (*Fortunella crassifolia*) pericarp on natural killer cell activity *in vitro* and *in vivo* [J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2015, 79(8): 1327-1336
- [6] Lou S N, Ho C T. Phenolic compounds and biological activities of small-size citrus: kumquat and calamondin [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2017, 25(1): 162-175
- [7] Zeng H L, Miao S, Zhang Y, et al. Isolation, preliminary structural characterization and hypolipidemic effect of polysaccharide fractions from *Fortunella margarita* (Lour.) Swingle [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 126-136
- [8] 陈源, 黄贤贵, 余亚白, 等. 金柑果实功能成分研究进展[J]. 中国南方果树, 2014, 43(1), 28-31
CHEN Yuan, HUANG Xian-gui, YU Ya-bai, et al. Research progress on functional components of kumquat fruit [J]. Fruit Trees in South China, 2014, 43(1), 28-31
- [9] Chen Y, Wang N, Xu L L, et al. Kumquat essential oil inhibits lipopolysaccharide-induced acute lung injury by suppressing p38 MAPK and NF- κ B signaling pathways in mice [J]. Journal of Guangxi Medical University, 2019, 36(6): 863-868
- [10] 林育健. 脆皮金柑(桔)生物学特性与优质栽培技术[J]. 现代园艺, 2017, 7: 45-46
LIN Yu-jian. Biological characteristics and high quality cultivation techniques of crispy kumquat [J]. Modern Horticulture, 2017, 7: 45-46
- [11] Fu M Q, Xu Y J, Chen Y L, et al. Evaluation of bioactive flavonoids and antioxidant activity in pericarpium citri reticulatae (*Citrus reticulata* 'Chachi') during storage [J]. Food Chemistry, 2017, 230: 649-656
- [12] Yu Y S, Xiao G S, Xu Y J, et al. Slight fermentation with *Lactobacillus fermentum* improves the taste (sugar: acid ratio) of citrus (*Citrus reticulata* cv. *chachiensis*) juice [J]. Journal of Food Science, 2015, 80(11): 2543-2547
- [13] Fu M Q, An K J, Xu Y J, et al. Effects of different temperature and humidity on bioactive flavonoids and antioxidant activity in pericarpium citri reticulata (*Citrus reticulata* 'Chachi') [J]. LWT - Food Science and Technology, 2018, 93: 167-173
- [14] Barreca D, Bisignano C, Ginestra G, et al. Polymethoxylated, C- and O-glycosyl flavonoids in tangelo (*Citrus reticulata* $\times$ *Citrus paradisi*) juice and their influence on antioxidant properties [J]. Food Chemistry, 2013, 141(2), 1481-1488

- [15] Hamrouni-Sellami I, Rahali F Z, Rebey I B, et al. Total phenolics, flavonoids, and antioxidant activity of sage (*Salvia officinalis* L.) plants as affected by different drying methods [J]. Food and Bioprocess Technology, 2013, 6(3): 806-817
- [16] Jimenez-Zamora A, Delgado-Andrade C, Rufian-Henares J A. Antioxidant capacity, total phenols and color profile during the storage of selected plants used for infusion [J]. Food Chemistry, 2016, 199: 339-346
- [17] 张蕊芬,李静,葛红娟,等.不同地区烟富 3 号苹果果实品质分析研究[J].山东农业科学,2020,52(1):69-71
ZHANG Rui-fen, LI Jing, GE Hong-juan, et al. Study on fruit quality of Yanfu 3 apple in different areas [J]. Shandong Agricultural Sciences, 2020, 52(1): 69-71
- [18] 秦改花.梨果实挥发性芳香物质组成及其形成特性分析[D].南京农业大学,2012
QIN Gai-hua. Analysis on volatile aroma constituent and its formation characteristics of pears [D]. Nanjing Agricultural University, 2012
- [19] 宋来庆,赵玲玲,唐岩,等.‘烟富 3 号’苹果不同采收期果实品质和香气物质含量分析[J].山东农业科学,2013,45(11):53-55
SONG Lai-qing, ZHAO Ling-ling, TANG Yan, et al. Analysis on fruit quality and aroma components of Yanfu 3 fuji apple harvested at different times [J]. Shandong Agricultural Sciences, 2013, 45(11): 53-55
- [20] Engy, Samih, Sadek, et al. Polyphenolic composition and antioxidant characteristics of kumquat (*Fortunella margarita*) peel fractions [J]. Plant Foods Human Nutrition, 2009, 64(4): 297-302
- [21] Barreca D, Bellocco E, Giuseppina Laganà, et al. Biochemical and antimicrobial activity of phloretin and its glycosylated derivatives present in apple and kumquat [J]. Food Chemistry, 2014, 160(160): 292-297
- [22] 陈源.金柑等柑橘类果实黄酮类化合物提取、纯化及分离鉴定[D].福州:福建农林大学,2011
CHEN Yuan. Studies on extraction, purification, isolation and identification of flavonoids from citrus cultivars fruits including *Fortunella crassifolia* Swing [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2011
- [23] Ledesma-Escobar C A, Priego-Capote F, Robles-Olvera V J, et al. Changes in the composition of the polar fraction of Persian lime (*Citrus latifolia*) during fruit growth by LC-QTOF MS/MS analysis [J]. Food Chemistry, 2017, 234: 262-268
- [24] Gironés-Vilaplana A, Mena P, García-Viguera C, et al. A novel beverage rich in antioxidant phenolics: maqui berry (*Aristotelia chilensis*) and lemon juice [J]. LWT - Food Science and Technology, 2012, 47(2): 279-286
- [25] Sharma S, Kori S, Parmar A. Surfactant mediated extraction of total phenolic contents (TPC) and antioxidants from fruits juices [J]. Food Chemistry, 2015, 185: 284-288
- [26] Yuan J, Hao L J, Wu G, et al. Effects of drying methods on the phytochemicals contents and antioxidant properties of chrysanthemum flower heads harvested at two developmental stages [J]. Journal of Functional Foods, 2015, 19: 786-795
- [27] Lou S N, Lai Y C, Huang J D, et al. Drying effect on flavonoid composition and antioxidant activity of immature kumquat [J]. Food Chemistry, 2015, 171: 356-363

(上接第 71 页)

- [24] 吴衍庸,郭世则,卢世珩,等.己酸乙酯酯化菌及酶学研究新进展[J].酿酒科技,1996,2:16-18
WU Yan-yong, GUO Shi-ze, LU Shi-heng, et al. New progress in studies on ethyl caproate esterification bacteria and enzymes [J]. Wine Making Technology, 1996, 2: 16-18
- [25] 黄丹,张强,严芳,等.浓香型大曲中酯化酶细菌的分离鉴定及产酶条件研究[J].中国酿造,2009,8:57-59
HUANG Dan, ZHANG Qiang, YAN Fang, et al. Isolation and identification of bacteria producing esterification enzyme in Luzhou daqu [J]. China Brewing, 2009, 8: 57-59
- [26] 刘梅,黄治国,卫春会,等.响应面法优化窖泥中一株产酯酵母的扩培条件[J].食品研究与开发,2019,40(6):186-193
LIU Mei, HUANG Zhi-guo, WEI Chun-hui, et al. Optimization of expansion conditions of ester-producing yeast in pit mud by response surface method [J]. Food Research and Development, 2019, 40(6): 186-193
- [27] 杜礼泉,唐聪,刘玲,等.浓香型大曲酒生产中正丁醇生成量差异的原因[J].酿酒科技,2004,3:47-48
DU Li-quan, TANG Cong, LIU Ling, et al. Reasons for the difference in n-butanol yield in Luzhou-flavor daqu wine production [J]. Wine-making Technology, 2004, 3: 47-48