

基于黄酮类成分的陈皮质量评价和鉴别

韦婉^{1,2}, 刘雯雯^{2,3}, 梁水连^{2,3}, 赵洁^{2,3}, 陈岩^{2,3}, 王广⁴, 王旭^{2,3*}

(1. 广东海洋大学食品科技学院, 广东湛江 524088)(2. 广东省农业科学院农业质量标准与监测技术研究所, 广东广州 510640)(3. 广东省农产品质量安全风险评估重点实验室, 广东广州 510640)
(4. 江门市壹号陈皮农业发展有限公司, 广东江门 529000)

摘要: 陈皮是重要的药食同源产品, 其质量与产地、采收期等密切相关。为探究不同省份、采收期陈皮间的关键特征黄酮成分及含量随采收期的变化规律, 进行陈皮质量评价与鉴别, 该研究采集了重庆、四川、广东、福建 4 个省份和新会 3 个采收期的陈皮样品共 278 个, 采用高效液相色谱法测定并结合化学计量学方法比较陈皮中芸香柚皮苷、橙皮苷、川陈皮素、3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮和橘皮素 5 种黄酮成分的含量差异。结果表明: 广东陈皮中芸香柚皮苷、橙皮苷含量最低, 分别为 0.33、27.20 mg/g; 四川陈皮中川陈皮素、橘皮素含量最低, 分别为 3.50、1.14 mg/g; 福建陈皮中 3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮含量最低, 为 0.14 mg/g。产地判别模型对 4 个省份陈皮分类准确率最高可达 94.64%; 广陈皮与陈皮分类准确率达 98.20% 以上, 橙皮苷、川陈皮素、芸香柚皮苷是区分不同省份陈皮的关键差异性成分。5 种黄酮类成分含量随着采收期推迟相对减少, 但不适用于区分采收期。该结果为陈皮质量评价与产地鉴别提供了理论依据, 为陈皮开发利用提供参考。

关键词: 陈皮; 黄酮类; 产地; 采收期

文章编号: 1673-9078(2025)10-386-394

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.10.1062

Quality Evaluation and Identification of Citri Reticulatae Pericarpium Based on Flavonoids

WEI Wan^{1,2}, LIU Wenwen^{2,3}, LIANG Shuilian^{2,3}, ZHAO Jie^{2,3}, CHEN Yan^{2,3}, WANG Guang⁴, WANG Xu^{2,3*}

(1. College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)(2. Institute of Quality Standard and Monitoring Technology for Agro-products of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China)(3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-productss, Guangzhou 510640, China)(4. Jiangmen Yihao Chenpi Agricultural Development Co. Ltd., Jiangmen 529000, China)

Abstract: *Citri Reticulatae Pericarpium* (CRP) peel is an important medicine and food homologous product, and its quality is closely associated with factors such as its origin and harvesting period. In order to explore the changing trend of key characteristic flavonoid components and their contents in CRP obtained from different provinces and harvest periods, quality evaluation and identification of CRP were performed, a total of 278 CRP samples were collected from Chongqing, Sichuan, Guangdong, and Fujian provinces, and during three harvesting periods from Xinhui. The differences in contents of five flavonoid components in CRP samples, including naringin, hesperidin, evodiamine, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone, and tangeretin, were determined

引文格式:

韦婉,刘雯雯,梁水连,等.基于黄酮类成分的陈皮质量评价和鉴别[J].现代食品科技,2025,41(10):386-394.

WEI Wan, LIU Wenwen, LIANG Shuilian, et al. Quality evaluation and identification of citri reticulatae pericarpium based on flavonoids [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(10): 386-394.

收稿日期: 2024-07-23; 修回日期: 2024-10-18; 接受日期: 2024-10-22

基金项目: 广东省农业科学院创新基金产业专项 (202311); 广东省农业科学院食品营养与健康研究中心建设运行经费项目 (XTXM 202205); 国家重点研发计划课题 (2022YFF0606805)

作者简介: 韦婉 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品质量安全, E-mail: 2324503495@qq.com

通讯作者: 王旭 (1981-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 食品质量安全, E-mail: wangxuguangzhou@126.com

and compared using high-performance liquid chromatography combined with chemometric methods. The results showed that Guangdong CRP had the lowest contents of naringin (0.33 mg/g) and hesperidin (27.20 mg/g), Sichuan CRP had the lowest contents of neohesperidin (3.50 mg/g) and tangeretin (1.14 mg/g), and Fujian CRP had the lowest content of 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxy flavone (0.14 mg/g). The origin discrimination model achieved a classification accuracy up to 94.64% for CRP samples from the four provinces, for *Citrus reticulata* 'Chachi' and *Citrus reticulata* Blanco, the classification accuracy exceeded 98.20%. Hesperidin, neohesperidin, and naringin were identified as the key differential components to distinguish CRP samples from different provinces. The contents of the five flavonoid components generally decreased with the delay of harvesting period, although this was not suitable for distinguishing based on different harvesting periods. This result provides a theoretical basis for the quality evaluation and origin identification of CRP and offers a reference for CRP's development and utilization.

Key words: *Citri reticulatae* pericarpium; flavonoids; origin; harvest period

陈皮是芸香科柑橘属植物橘 (*Citrus reticulatae* Blanco) 及其栽培变种的干燥成熟果皮, 可分为陈皮与广陈皮^[1]。陈皮为福橘、大红袍等的干燥成熟果皮, 主要产于福建、四川、重庆等地, 广陈皮为茶枝柑的干燥成熟果皮, 主产区中的广东新会最为知名, 按采收加工时间可分为青皮、二红皮和大红皮^[2]。传统中医学常用陈皮治疗与消化和呼吸系统相关的疾病^[3]。现代药物学研究也表明, 陈皮具有广泛的生物活性, 包括神经保护作用、抗氧化和抗炎特性等^[4]。

化学成分组成和含量是影响陈皮质量与药效变化的关键因素。陈皮化学成分复杂, 以黄酮类成分为主^[5]。陈皮中黄酮类成分可分两大类: 一是黄酮苷类, 如橙皮苷; 二则为多甲氧基黄酮类, 如川陈皮素、橘皮素^[6]。同样是陈皮, 因气候和环境因素存在差异, 不同产地陈皮的成分组成和含量均有不同, 从而造成质量和疗效有差异^[7]。禤雪梅^[8]分析 6 批不同产地陈皮中的橙皮苷含量, 结果表明其含量在不同产地陈皮中具有一定的差异性。Luo 等^[9]、肖建才等^[10]测定不同产地陈皮中的多种黄酮类成分含量, 结果也发现不同产地陈皮中多种黄酮类成分含量存在显著差异。此外, 即使是生长于同一地域的陈皮, 因采收期的不同, 其药效成分及药理作用也会相差较大^[11]。如 Zeng 等^[12]分析不同采收期广陈皮中黄酮类成分的变化, 发现随采收期的延迟, 广陈皮中 6 种黄酮类成分的总含量下降。因此, 研究陈皮中主要成分在不同产地、采收期间的差异和变化, 对陈皮质量评价和鉴别具有重要意义, 并能促进实现陈皮质量控制和指导多元化利用。

在陈皮质量评价研究中, 《中国药典》将橙皮苷作为陈皮的质量评价指标, 而将橙皮苷、川陈皮素以及橘皮素这 3 个成分作为广陈皮质量评价指标^[1]。与单一指标成分相比, 陈皮多指标成分的定量分析可以更加全面地反映其内在质量^[13]。化学成分也可应用于陈皮鉴别研究中, 通过与化学计量学方法联合分析, 进

行陈皮品种、产地及采收期鉴别^[14]。

因此, 本研究针对市场上具有代表性的广东 (新会)、重庆、四川、福建 4 个省份的陈皮, 广陈皮 (广东新会) 与陈皮 (重庆、四川、福建), 广陈皮 3 个不同采收期 (青皮、二红皮、大红皮) 三个方向进行大范围评估, 以芸香柚皮苷、橙皮苷、川陈皮素、3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮及橘皮素作为质量评价指标, 结合化学计量学分析黄酮类成分在多产地和不同采收期间的差异性, 研究变化规律, 筛选产地和采收期鉴别的关键特征成分, 建立判别模型。研究结果可为不同产地、不同采收期陈皮的质量评价和鉴别提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 材料与试剂

4 个省份陈皮样品合计 278 个, 包括福建陈皮 (南平) 50 个, 四川陈皮 (金牛、仁寿、巴州) 35 个, 重庆陈皮 (万州、开州、渝中) 25 个, 广东陈皮 (新会) 168 个; 对应品种分别为福橘、大红袍、大红袍和茶枝柑。按不同采收期分类, 广东陈皮样品包括青皮 18 个、二红皮 18 个、大红皮 92 个。

川陈皮素、橙皮苷、橘皮素对照品均购自中国食品药品检定研究院; 芸香柚皮苷、3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮对照品均购自上海麦克林生化科技股份有限公司。有机试剂甲醇和乙腈均为色谱纯, 购自德国默克有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

Milli-Q IQ7000 超纯水系统, 德国默克有限公司; KQ-250DE 超声仪, 昆山市超声仪器有限公司; LC-30AD 型高效液相色谱仪, 岛津国际贸易有限公司; EM-204 十万分之一电子天平, 梅特勒-利多仪器有限

公司; 5810R 高速离心机, 艾本德(上海)国际贸易有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 对照品溶液的制备

精密称取芸香柚皮苷、橙皮苷、川陈皮素、3,5,6,7,8,3'4'-七甲氧基黄酮、橘皮素等对照品进行, 加入甲醇溶剂后配制成为每 1 mL 中含芸香柚皮苷 0.2 mg、橙皮苷 0.2 mg、川陈皮素 25 μg、3,5,6,7,8,3'4'-七甲氧基黄酮 0.2 mg、橘皮素 15 μg 的混合溶液。

1.2.2 供试品溶液的制备

陈皮样品经粉碎后采用二号筛进行过筛, 称取约 0.2 g 的本品粗粉, 精密称定, 将其放入具塞锥形瓶内, 加入 25 mL 的甲醇溶剂, 密塞, 称定质量后超声处理(功率为 300 W, 频率为 40 kHz), 时间为 45 min, 经放冷后进行称定质量, 用甲醇补充因超声减失的质量, 混匀, 过滤, 移取续滤液。

1.2.3 液相色谱条件

色谱柱 ShimNex CS C18 (5 μm, 4.6×250 mm); 使用的流动相 A 相为乙腈, B 相为水, 梯度洗脱: 0~10 min, 22% 乙腈; 10~20 min, 22%~48% 乙腈; 20~38 min, 48% 乙腈。检测波长: 283 nm (芸香柚皮苷、橙皮苷)、330 nm (川陈皮素、橘皮素)、342 nm (3,5,6,7,8,3'4'-七甲氧基黄酮); 流量: 1.0 mL/min; 柱温: 40 ℃; 进样量: 5 μL。

1.2.4 检测过程质量控制

标准曲线配制溶液采用混合标准样品, 定量通过标准曲线定量法进行, 其加标回收率为 91.8%~116.3%。

1.3 数据处理

该研究每个测定实验均重复 3 次。在省份比较研究中, 按 80:20 比例将陈皮样品随机划分为训练集和测试集, 训练集用于差异性分析和模型构建, 测试集用于模型验证。通过 SPSS 26.0 软件对样品数据集进行描述性分析、方差分析与线性判别分析(Linear Discriminant Analysis, LDA), 数据结果的表示为平均

值 ± 标准差, $P<0.05$, 差异显著。采用 SIMCA 14.1 软件进行主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)和正交偏最小二乘法判别分析(Orthogonal Partial Least Squares Discrimination Analysis, OPLS-DA)。并在 PCA、LDA 和 OPLS-DA 之前, 把数据结果进行标准化处理。

2 结果与分析

2.1 不同产地陈皮黄酮类成分分析

2.1.1 差异性分析

4 个省份陈皮样品中 5 种黄酮类物质含量分布见表 1 和图 1, 结果显示重庆和四川的陈皮样品中芸香柚皮苷含量分别为 4.34、5.14 mg/g, 显著高于广东和福建 ($P<0.05$); 福建陈皮样品中川陈皮素和橘皮素含量分别为 7.32、3.58 mg/g, 显著高于其他 3 个产地 ($P<0.05$); 广东陈皮样品中橙皮苷含量为 27.20 mg/g, 显著低于其他 3 个产地 ($P<0.05$); 3,5,6,7,8,3'4'-七甲氧基黄酮在福建陈皮中含量最低, 为 0.14 mg/g, 含量最高的是重庆陈皮为 0.31 mg/g。与本研究类似的, Luo 等^[9]发现四川陈皮中橙皮苷、3,5,6,7,8,3'4'-七甲氧基黄酮含量高于福建陈皮, 而川陈皮素与橘皮素含量则低于福建陈皮。还有郑国栋等^[15]发现广陈皮中多甲氧基黄酮类成分的量以川陈皮素、橘皮素为高, 其量明显高于 3,5,6,7,8,3'4'-七甲氧基黄酮。

参考《中国药典》2020 年版一部陈皮项下的陈皮与广陈皮含量要求^[1]: 陈皮中橙皮苷含量不可少于 2.5%; 广陈皮中橙皮苷含量不可少于 1.75%, 川陈皮素和橘皮素的总量不可少于 0.42%。此次采集的 168 个广东陈皮样品中, 含量分布情况橙皮苷为 12.95~58.17 mg/g, 川陈皮素为 1.95~6.24 mg/g, 橘皮素为 0.99~2.82 mg/g。广东样品中橙皮苷含量有 11 个样品未达标, 而川陈皮素和橘皮素的总量, 有 7 个样品含量未达标。而陈皮样品的橙皮苷含量分布情况在重庆陈皮中为 41.64~90.34 mg/g, 四川陈皮中为 34.95~70.58 mg/g, 福建陈皮中为 37.74~62.87 mg/g, 所有陈皮样品橙皮苷含量均远达标准以上。

表 1 4 个省份陈皮中 5 种黄酮成分含量

Table 1 Contents of 5 flavonoids in CRP from four provinces (mg/g)

黄酮类成分	重庆	四川	福建	广东
芸香柚皮苷	4.34 ± 4.10 ^a	5.14 ± 4.21 ^a	0.98 ± 0.19 ^b	0.33 ± 0.15 ^b
橙皮苷	57.84 ± 12.33 ^a	54.59 ± 13.50 ^{ab}	52.98 ± 5.26 ^b	27.20 ± 8.34 ^c
川陈皮素	3.78 ± 3.27 ^b	3.50 ± 3.16 ^b	7.32 ± 0.50 ^a	3.65 ± 0.78 ^b
3,5,6,7,8,3'4'-七甲氧基黄酮	0.31 ± 0.17 ^a	0.30 ± 0.17 ^a	0.14 ± 0.55 ^b	0.24 ± 0.06 ^{ab}
橘皮素	1.14 ± 0.95 ^c	1.19 ± 1.17 ^c	3.58 ± 0.25 ^a	1.88 ± 0.42 ^b

注: 同行不同小写字母表示存在显著差异 ($P<0.05$)。表 6 同。

2.1.2 PCA

PCA 是一种无监督的数据降维方法，通过对分析信号的降维进行简化分析复杂样品可以真实直观的反映原始数据的分组情况。以陈皮样品的 5 种黄酮类成分含量为对象进行 PCA 分析，前 2 个主成分其累积的贡献率可达 78.75%，则说明这提取的 2 个主成分可以代表 4 个不同省份陈皮样品的大部分信息，基本能反映出 4 个省份陈皮样品黄酮类成分的主要特征差异。

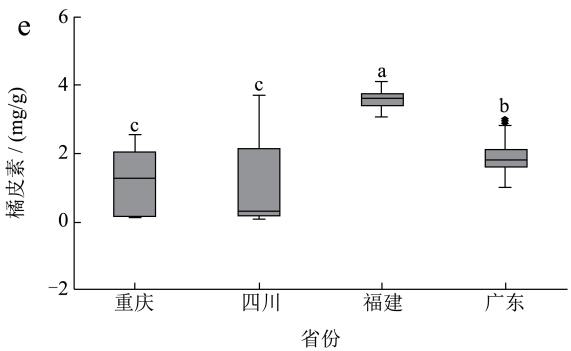
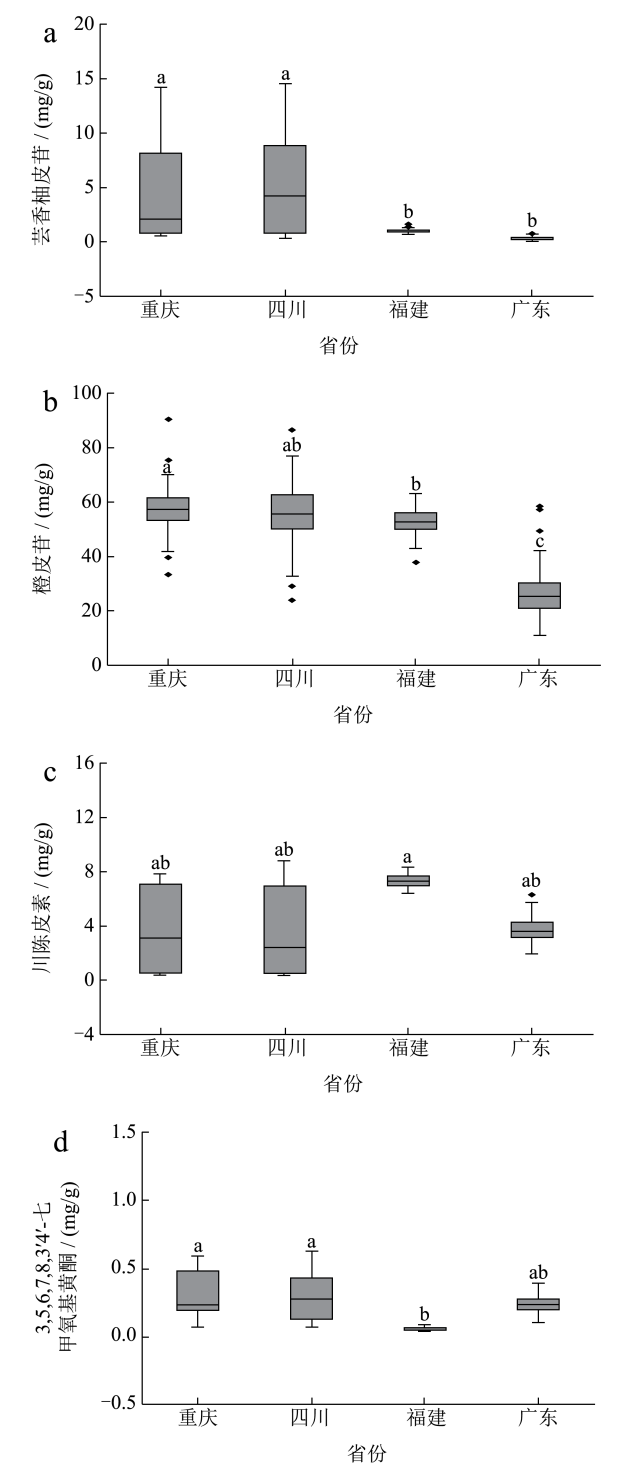


图 1 4 个省份陈皮中 5 种黄酮类成分含量箱线图

Fig.1 Boxplots of 5 flavonoids in CRP from four provinces

注：图中不同字母表示存在显著差异 ($P<0.05$)。图 5 同。

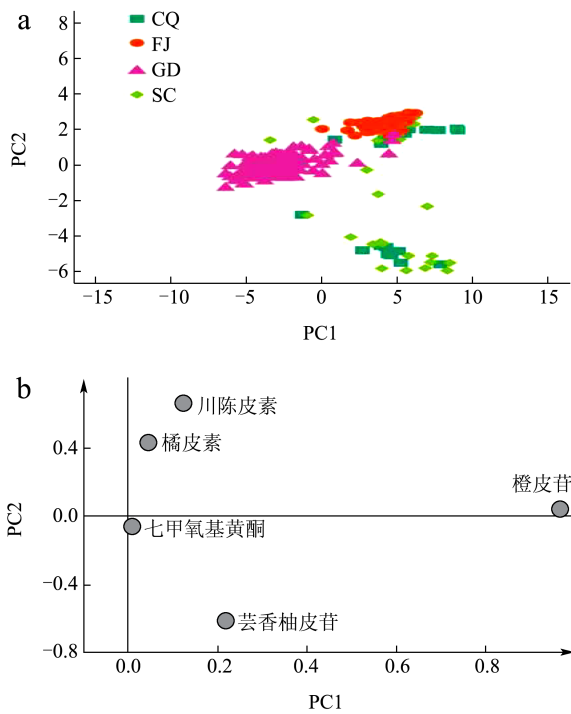


图 2 4 个省份陈皮 PCA 得分图 (a) 和载荷图 (b)

Fig.2 PCA score plot (a) and loading plot (b) of CRP from four provinces

注：CQ：重庆；SC：四川；FJ：福建；GD：广东。下同。

PCA 结果如图 2a 所示，陈皮样品的初步分类可以依据其省份来源而进行，其中广东和福建的陈皮样品分布集中，各自聚为一类；重庆和四川陈皮分布情况则较分散，区分并不明显。通过主成分 1 可以基本区分广东陈皮与福建、重庆、四川的陈皮。

在图 2b 载荷图中，点距离坐标轴的原点越远，对模型的影响就越大，载荷图显示在第 1 主成分中橙皮苷的贡献最大，第 2 主成分中则是川陈皮素、芸香柚皮苷贡献最大。进一步表明了这 5 种黄酮成分可作为陈皮不同省份质量评价与有效判别指标指标的可行性。

2.1.3 判别分析

上述结果中黄酮类成分的含量差异表明各个省份的陈皮质量确有差异，但这并不足以精准的对陈皮产地进行判别，通过有监督的算法 LDA 和 OPLS-DA 方法进行分析 4 个不同省份的陈皮样品，进一步实现陈皮的产地溯源。

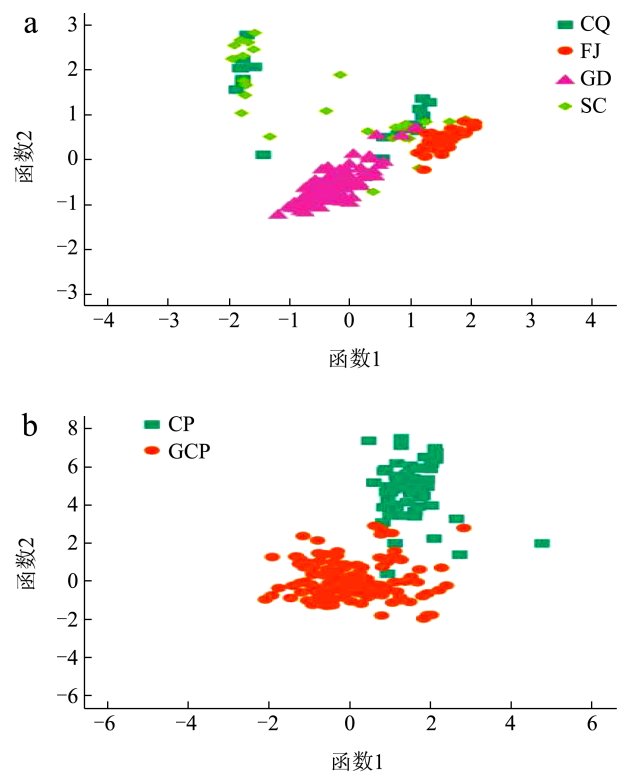


图3 (a) 4 个省份陈皮的 LDA 得分图；(b) 广陈皮与陈皮的 LDA 得分图

Fig.3 (a) Score plot of the LDA model for four provinces;
(b) Score plot of the LDA model for *Citrus reticulata* ‘Chachi’
and *Citrus reticulata* Blanco
注: GCP: 广陈皮; CP: 陈皮。下同。

2.1.3.1 LDA

LDA 是有监督模式的降维技术，可以根据其准则，即投影后分类组别内的方差最小和分类组别间的方差最大，从而得到判别函数，通过其判别函数将待判别的样品分类。以陈皮样品的 5 种黄酮类成分含量为对象进行 LDA 判别分析，分别建立 4 个省份、广陈皮与陈皮的 LDA 判别模型。在 4 个省份判别分析中，3 个典则判别函数累积贡献率为 100.00%，其中橙皮苷在函数 1 上有较高的载荷；橘皮素在函数 2 上有较高的载荷，而川陈皮素、芸香柚皮苷在函数 3 上有较高的载荷。而广陈皮与陈皮的 LDA 判别分析得到 1 个典则判别函数累积贡献率为 100.00%，橘皮素在函数 1

上有较高的载荷。这表明以上成分是造成 4 个省份陈皮以及广陈皮与陈皮成分含量变化差异性的主要成分。

从 4 个省份的 LDA 得分图（图 3a）中可知，福建陈皮和广东陈皮各自形成了两个独立的紧密簇，通过函数 1 可以将两者明显区分开，通过函数 2 可以区分福建、重庆、四川陈皮与广东陈皮。在广陈皮与陈皮的 LDA 得分图（图 3b）中，广陈皮与陈皮样本明显区分开，分布情况为广陈皮的样品较紧密，而陈皮的样品较分散。为验证 LDA 模型的可靠性，以“留一法”进行原始与交叉验证分析，测试集用于外部验证分析。表 2 显示了 4 个省份的 LDA 模型判别结果，广东陈皮与福建陈皮分类准确率较高，均达 97% 以上，但对于重庆与四川产地的陈皮样品分类准确率较低，整体分类准确率为 21.40%~71.40%，这可能由于四川与重庆两个产地地域接近^[16]，气候环境类似^[17]，陈皮原料柑橘品种相近^[18]，所以造成这两个产地的陈皮黄酮类成分含量差异不明显，这表明地理位置、生态环境及品种可能对陈皮黄酮类成分的含量产生一定的影响^[19,20]。对于广陈皮与陈皮判别的原始分类、交叉验证、外部验证结果（表 3），广陈皮分类准确率均达 99.3% 以上，陈皮分类准确率均达 96.6% 以上。上述结果表明，这 5 种黄酮类成分对于广东与福建陈皮样品，广陈皮与陈皮样品具有良好的鉴别效果。

表 2 4 个省份陈皮的 LDA 判别结果
Table 2 Discrimination result of the LDA model among CRP
from four provinces

	原组	重庆	四川	福建	广东	分类准确率 /%
原始	重庆	14	5	0	1	70.00
	四川	12	12	4	0	42.90
	福建	0	0	40	0	100.00
	广东	0	0	1	133	99.30
	总体					89.64
交叉验证	重庆	9	10	0	1	45.00
	四川	18	6	4	0	21.40
	福建	0	0	39	1	97.50
	广东	0	0	1	133	99.30
	总体					84.23
外部验证	重庆	4	0	1	0	80.00
	四川	1	5	1	0	71.40
	福建	0	0	10	0	100.00
	广东	0	0	0	34	100.00
	总体					94.64

表 3 广陈皮与陈皮的LDA判别结果

Table 3 Discrimination result of the LDA model between *Citrus reticulata* ‘Chachi’ and *Citrus reticulata* Blanco

	原组	广陈皮	陈皮	分类准确率/%
原始	广陈皮	133	1	99.30
	陈皮	2	86	97.70
	总体			98.65
交叉验证	广陈皮	133	1	99.30
	陈皮	3	85	96.60
	总体			98.20
外部验证	广陈皮	34	0	100.00
	陈皮	0	22	100.00
	总体			100.00

2.1.3.2 OPLS-DA

为更好地探究不同省份及广陈皮与陈皮间的差异性，进一步采用有监督的 OPLS-DA 分析，并且筛选出对判别贡献率较大的成分。不同省份陈皮的 OPLS-DA 得分图如图 4a 所示，广东产地与福建产地样品之间区分明显且聚集较紧密，但是重庆与四川产地的陈皮样品混为一类且较分散，区分效果较差；广陈皮与陈皮的 OPLS-DA 得分图如图 4b 所示，广陈皮与陈皮样品间区分明显，广陈皮聚集较紧密，陈皮较分散。因变量拟合指数 (R_y^2) 和模型预测指数 (Q^2) 的值经常用于判断其稳定性及观察原始数据的可靠性，4 个省份判别模型分析汇总的自变量拟合指数 (R_x^2) 为 0.988； R_y^2 为 0.575； Q^2 为 0.546。广陈皮与陈皮判别模型 R_x^2 为 0.982； R_y^2 为 0.827； Q^2 为 0.821；两个判别模型的 R^2 和 Q^2 均大于 0.5，表明模型拟合结果可接受，且广陈皮与陈皮的判别模型比 4 个陈皮省份的判别模型效果好。采用置换检验验证模型是否过拟合，4 个省份判别模型的 $R^2=-0.014\ 9$ ， $Q^2=-0.075$ ；广陈皮与陈皮判别模型的 $R^2=-0.019\ 9$ ， $Q^2=-0.066\ 6$ ，两个模型的 $Q^2<0.05$ ，说明模型较可靠且稳定性良好，没有出现过拟合现象。

变量重要性投影 (Variaxble Importance in Projection, VIP) 解释了对应的成分组间差异在 OPLS-DA 模型中各组别样本的分类判别影响强度，可以进行初步筛选从而得到不同产地间的质量差异成分^[21]。分析 4 个不同省份及广陈皮与陈皮两个判别模型中黄酮类成分的 VIP 值，筛选的标准为 VIP 值 ≥ 1 ，从中均可得到 3 个差异性成分，以 VIP 值大小依次排序为橙皮苷、芸香柚皮苷和川陈皮素，即表明这 3 种成分对 4 个不同省份来源和广陈皮与陈皮的质量的影响大，可作为区分陈皮不同省份和广陈皮与陈皮差异性的主要标志成分。

在 4 个省份判别的交叉验证、外部验证中 (表 4)，广东陈皮与福建陈皮分类准确率较好，均达 99% 以上。在广陈皮与陈皮判别的交叉验证、外部验证中 (表 5)，广陈皮分类准确率均达 99.25% 以上，陈皮分类准确率均达 95.45% 以上，鉴别效果较好。LDA 与 OPLS-DA 判别分析结果均一致，对于重庆与四川产地的陈皮样品分类准确率效果较差，对于 4 个省份陈皮样品、广陈皮与陈皮样品具备良好的鉴别效果。

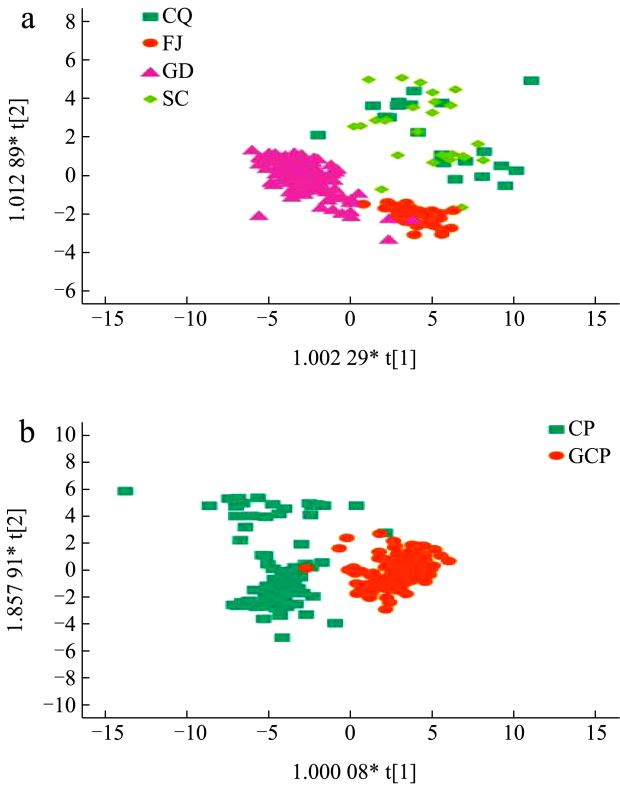


图 4 (a) 4 个陈皮省份的 OPLS-DA 得分图；(b) 广陈皮与陈皮的 OPLS-DA 得分图

Fig.4 (a) Score plot of the OPLS-DA model for four provinces; (b) Score plot of the OPLS-DA model for *Citrus reticulata* ‘Chachi’ and *Citrus reticulata* Blanco

本研究中以芸香柚皮苷、橙皮苷、川陈皮素、3,5,6,7,8,3'4'-七甲氧基黄酮、橘皮素 5 种含量为变量，在对重庆、四川、福建、广东新会 4 个省份的判别中，可区分广东新会陈皮、福建陈皮与其他省份的陈皮，同样的，杨雪燕等^[22]在新会、浙江等 5 个产地，陈明权等^[23]在新会、四川、福建等 7 个产地判别中均可区分新会陈皮与其他产地陈皮。还有黄芳等^[24]在区分不同产地陈皮的研究中，基于甜橙黄酮、柚皮苷等特征成分，LDA 模型鉴别新会陈皮的准确率为 94.4%。对于广陈皮与陈皮的判别，该研究中可准确鉴别广陈皮和陈皮，区分准确率最高可达 100%，而钟永翠等^[25]以橙皮苷、川陈皮素和橘皮素的含量为变量，可

准确鉴别广陈皮和其他陈皮，以及 Tistaert 等^[26]基于川陈皮素、橙皮苷等，所构建的陈皮判别模型准确率可达 98.3%。相比之下该文中对四个产地的分类鉴别范围较广，同时广东陈皮、福建陈皮、广陈皮与陈皮的分类准确率也较高。

表 4 4 个省份陈皮的OPLS-DA判别结果

Table 4 Discrimination result of the OPLS-DA model among CRP from four provinces						
	原组	重庆	四川	福建	广东	分类准确率/%
交叉验证	重庆	9	10	0	1	45.00
	四川	5	17	5	1	60.71
	福建	0	0	40	0	100.00
	广东	0	0	1	133	99.25
	总体					89.64
外部验证	重庆	3	1	1	0	60.00
	四川	1	4	1	1	57.14
	福建	0	0	10	0	100.00
	广东	0	0	0	34	100.00
	总体					91.07

表 5 广陈皮与陈皮的OPLS-DA判别结果

Table 5 Discrimination result of the OPLS-DA model between Citrus reticulata ‘Chachi’ and Citrus reticulata Blanco				
	原组	广陈皮	陈皮	分类准确率/%
交叉验证	广陈皮	133	1	99.25
	陈皮	2	86	97.73
	总体			98.65
外部验证	广陈皮	34	0	100.00
	陈皮	1	21	95.45
	总体			98.21

2.2 不同采收期陈皮黄酮类成分分析

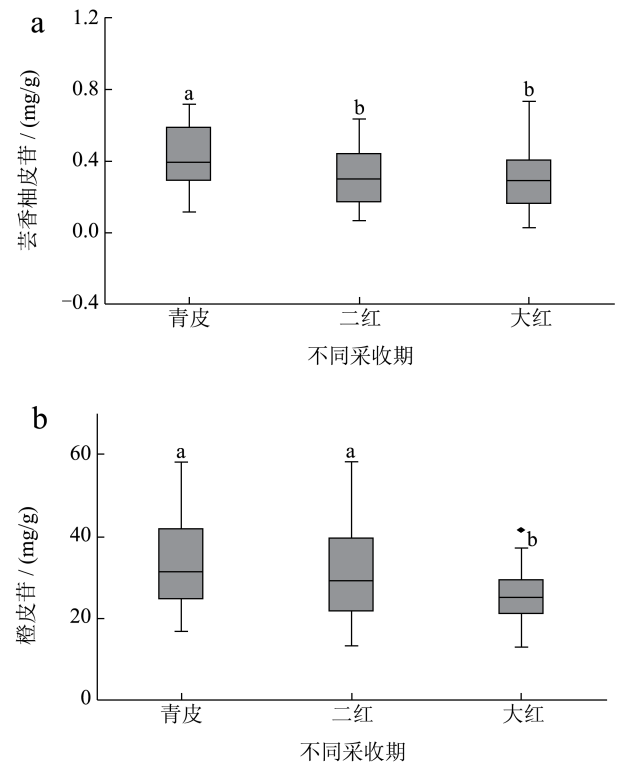
2.2.1 差异性分析

不同采收期陈皮样品中 5 种黄酮类成分含量分布见表 6 和图 5，结果显示随着采收期的推迟，5 种黄酮类成分含量逐渐减少，表现为青皮>二红皮>大红皮。芸香柚皮苷、3,5,6,7,8,3'4'-七甲氧基黄酮、橘皮素的含量都显著减少 ($P<0.05$)，其中 3,5,6,7,8,3'4'-七甲氧基黄酮从 0.28 mg/g 降到 0.23 mg/g，芸香柚皮苷从 0.42 mg/g 降到 0.31 mg/g，橘皮素从 2.36 mg/g 降到 1.96 mg/g；橙皮苷则在二红皮至大红皮阶段的含量显著减少 ($P<0.05$)，含量从 30.02 mg/g 降到 25.22 mg/g；而川陈皮素含量从青皮、二红皮与大红皮阶段都显著减少 ($P<0.05$)，含量从 4.58 mg/g 降到 3.83 mg/g 后再降低到 3.46 mg/g。

本研究中，5 种黄酮类成分随着采收期的推迟而含量下降，高蓓^[27]、王洁璠^[28]的研究中也出现了相似的情况，不同的是，本研究中阶段差异是橙皮苷的青皮与二红皮阶段差异不明显，二红皮过渡到大红皮阶段呈显著差异，川陈皮素在三个阶段含量均差异显著，而王洁璠^[28]的阶段差异是橙皮苷的青皮到二红皮再到大红皮的三个阶段均显著减少，川陈皮素与其他 3 种多甲氧基黄酮类成分含量从青皮到微红皮含量显著降低，从二红皮到大红皮无显著差异性，这可能与取样时间有关。而对于橘皮素、川陈皮素和橙皮苷含量趋势研究中，林乐维等^[29]发现在不同产地的广陈皮中，从 10 到 12 月份均呈现一定的下降趋势。还有乐巍等^[30]则发现在三个不同年份样品中，从 5 到 12 月份同样呈现一定的下降趋势。总体而言，广陈皮均存在青皮和大红皮的阶段差异间含量显著性减少，且黄酮成分含量青皮>二红皮>大红皮的结果。

表 6 不同采收期陈皮中5种黄酮类成分含量

Table 6 Contents of 5 flavonoids in CRP at different harvest periods (mg/g)			
黄酮类成分	青皮	二红皮	大红皮
芸香柚皮苷	0.42 ± 0.18 ^a	0.31 ± 0.17 ^b	0.30 ± 0.17 ^b
橙皮苷	33.33 ± 11.99 ^a	30.02 ± 10.43 ^a	25.22 ± 5.70 ^b
川陈皮素	4.58 ± 0.56 ^a	3.83 ± 0.86 ^b	3.46 ± 0.64 ^c
3,5,6,7,8,3'4'-七甲氧基黄酮	0.28 ± 0.04 ^a	0.23 ± 0.05 ^b	0.22 ± 0.07 ^b
橘皮素	2.36 ± 0.34 ^a	1.96 ± 0.46 ^b	1.78 ± 0.34 ^b



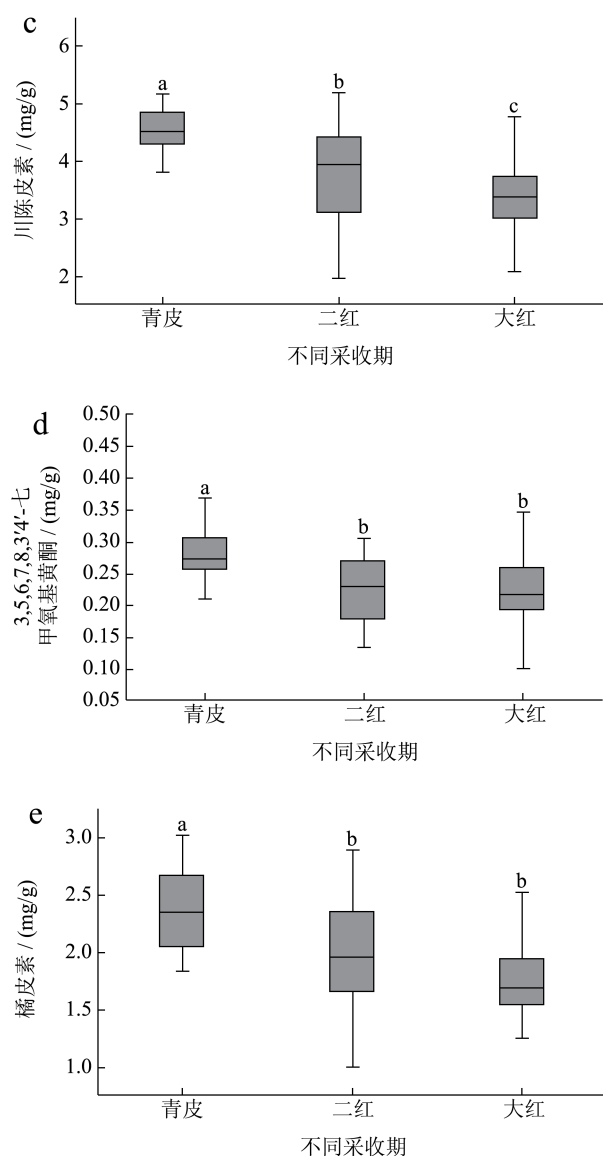


图5 不同采收期陈皮中5种黄酮类成分含量箱线图

Fig.5 Boxplots of 5 flavonoids in CRP at different harvest periods

参考《地理标志产品新会陈皮》(DB4407/T 70-2021)的规定^[2],其中对橙皮苷、川陈皮素、橘皮素3种成分的含量要求也随着采收期的推迟而减少。从青皮到二红皮再到大红皮阶段,橙皮苷含量不可少于2.5%~1.5%,川陈皮素含量不可少于0.25%~0.15%,橘皮素含量不可少于0.20%~0.10%。本研究采集的陈皮样品,橙皮苷含量未达标的样品中青皮有5个,二红皮有3个,大红皮有4个;川陈皮素含量未达标的样品只有二红皮1个;橘皮素含量未达标的样品中青皮有3个,二红皮有2个。其余样品含量均达标,且大部分都在标准要求的两倍以上。

2.2.2 不同采收期陈皮黄酮类成分的PCA分析

以不同采收期陈皮样品的5种黄酮类成分含量为对象,得到前2个主成分的累积贡献率可达77.47%,

表明从中提取出的2个主成分可以代表该研究中3个采收期陈皮的大部分信息,基本能显示不同采收期陈皮样品的相似性与差异性。

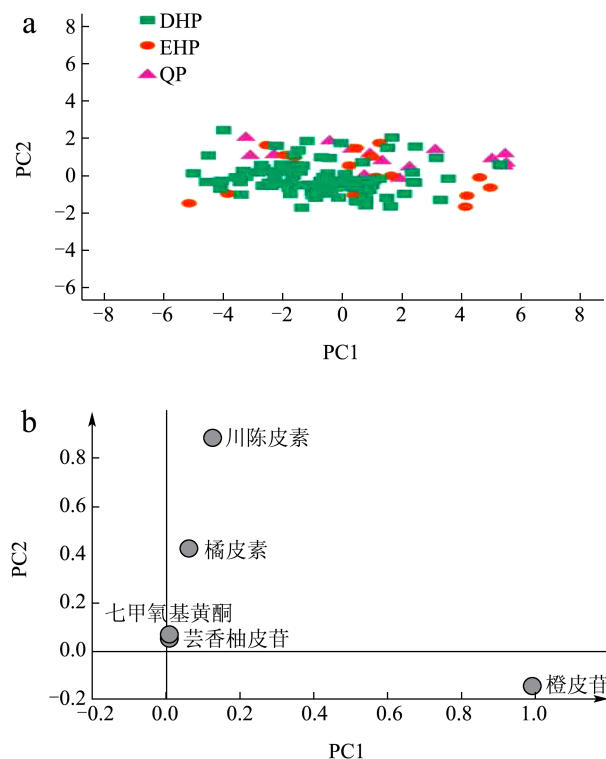


图6 不同采收期陈皮 PCA 得分图 (a)、载荷图 (b)

Fig.6 PCA score plot (a) and loading plot (b) of CRP at different harvest periods

注: QP: 青皮; EHP: 二红皮; DHP: 大红皮

由图 6a PCA 得分图可知,陈皮样品根据其采收阶段的分类效果较分散,仅有部分大红皮相对集中。由图 6b 载荷图可知,这 5 个成分陈皮采收期有密切的相关性。橙皮苷含量对第 1 主成分的贡献最大,川陈皮素对第 2 主成分的贡献最大。进一步证实这 5 种黄酮类成分作为不同采收期陈皮样品质量监测与评价的可行性,但对于不同采收期的鉴别区分还需更加深入研究。

3 结论

该研究采用高效液相色谱法,测定了重庆、四川、广东、福建 4 个不同省份陈皮与新会青皮、二红皮及大红皮中芸香柚皮苷、橙皮苷、川陈皮素、3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮及橘皮素 5 种黄酮类成分的含量。结合化学计量学进行差异性分析,发现在重庆和四川陈皮中 5 种黄酮类成分含量相近,福建和广东陈皮中橙皮苷、川陈皮素、橘皮素含量差异显著;PCA 可将广东陈皮与福建陈皮样品的初步分类。随着采收期的推迟,各黄酮类成分含量均逐渐减少;PCA

得分图显示只有大红皮样品相对较聚集,无法区分不同采收期的陈皮。在省份的判别分析方面,4个不同省份的LDA和OPLS-DA模型中对于福建与广东陈皮的判别准确率都可达97.50%以上,而重庆与四川陈皮则因其产地相邻、气候环境相似与品种相近导致5种黄酮类成分含量相近,其分类准确率较低。在广陈皮与陈皮LDA、OPLS-DA模型中,判别准确率均可达95.45%以上。表明4个省份中福建与广东陈皮,广陈皮与陈皮的判别效果较好,且判别分析结果确定了橙皮苷、川陈皮素、芸香柚皮苷是区分不同省份陈皮的主要差异性成分。

然而,该研究中目前只测定了5种黄酮类成分含量,具有一定的局限性。且重庆与四川陈皮判别准确率较低,也不能区分不同采收期的陈皮。因此,未来研究将在这5种黄酮类成分的基础上使用代谢组学等方法,增加分析变量和强化样品代表性,系统研究产地、采收、陈化等多种因素对特征成分变化的影响以及主要转化机制,提高陈皮鉴别的准确性,建立更为广泛的陈皮特征成分质量评价体系。

参考文献

- [1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典.一部[M].北京:中国医药科技出版社,2020.
- [2] 江门市新会区新会陈皮行业协会、广东省江门市质量技术监督标准与编码所、广州医科大学、地理标志产品 新会陈皮.DB4407/T 70-2021[S].江门市市场监督管理局:2021.
- [3] WANG Q, QIU Z, CHEN Y, et al. Review of recent advances on health benefits, microbial transformations and authenticity identification of *Citri reticulatae* pericarpium bioactive compounds [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2023, 64(28): 10332-10360.
- [4] JIANG Z, WANG L, LIU W, et al. Development and validation of a supercritical fluid chromatography method for fast analysis of six flavonoids in *Citri reticulatae* pericarpium [J]. Journal of Chromatography B, 2019, 1133: 121845.
- [5] BIAN X, XIE X, CAI J, et al. Dynamic changes of phenolic acids and antioxidant activity of *Citri reticulatae* pericarpium during aging processes [J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131399.
- [6] 陈聪聪.广陈皮陈化过程中微生物群落多样性解析及代谢物成分变化分析[D].广州:华南理工大学,2017.
- [7] 余祥英,陈晓纯,李玉婷,等.不同产地和不同贮藏年限陈皮的化学成分研究进展[J].食品安全质量检测学报,2020,11(12):3809-3817.
- [8] 裯雪梅.HPLC法测定不同产地药材陈皮中橙皮苷的含量[J].北方药学,2015,12(2):9-10.
- [9] LUO M, LUO H, HU P, et al. Evaluation of chemical components in *Citri reticulatae* pericarpium of different cultivars collected from different regions by GC-MS and HPLC [J]. Food Science & Nutrition, 2018, 6(2): 400-416.
- [10] 肖建才,闫滨滨,万修福,等.基于指纹图谱和UPLC-MS/MS定量测定对不同产地陈皮的质量评价研究[J].中草药,2023,54(10): 3302-3311.
- [11] CHEN Y, XU Y, WEN J, et al. Analysis of flavonoid metabolites in *Citrus reticulata* 'Chachi' at different collection stages using UPLC-ESI-MS/MS [J]. Foods, 2023, 12: 3945.
- [12] ZENG S, LI S, LAI C, et al. Evaluation of anti-lipase activity and bioactive flavonoids in the *Citri reticulatae* pericarpium from different harvest time [J]. Phytomedicine, 2018, 43: 103-109.
- [13] 高喜梅,王晓凤,周冰倩,等.HPLC多波长条件下陈皮指纹图谱及“一测多评”法的建立[J].中药材,2019,42(11):2598-2602.
- [14] 刘雯雯,韦婉,陈岩,等.陈皮产地溯源及鉴别技术研究进展[J].食品科学,2024,45(8):19-28.
- [15] 郑国栋,蒋林,杨得坡,等.HPLC法同时测定不同产地广陈皮中5种活性黄酮成分[J].中草药,2010,41(4):652-655.
- [16] 陈细羽.我国主要杂柑品种的营养功能成分评价以及产地差异研究[D].重庆:西南大学,2021.
- [17] 王端,黄雅,朱晓妹,等.长江流域5省市近10年国家审定水稻品种产量和品质与其相应气候特性的分析[J].江西农业大学学报,2018,40(6):1207-1216.
- [18] 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.
- [19] PAN S, ZHANG X, XU W, et al. Rapid on site identification of geographical origin and storage age of tangerine peel by near-infrared spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022, 271: 120936.
- [20] LI Y, ZHAO W, QIAN M, et al. Recent advances in the authentication (geographical origins, varieties and aging time) of tangerine peel (*Citri reticulatae* pericarpium): a review [J]. Food Chemistry, 2024, 442: 138531.
- [21] 张慧静,陆胜民,朱卫东,等.应用多成分定量结合化学计量学分析评价不同陈化时长椪柑陈皮质量[J].食品工业科技,2023, 44(24):23-33.
- [22] 杨雪燕,温光和,盛光发,等.基于GC-MS指纹图谱和化学计量学方法鉴别陈皮[J].香料香精化妆品,2022,1:1-6.
- [23] 陈明权,商雪莹,石洪超,等.基于SPME-GC-MS技术快速鉴别不同产地的陈皮[J].广州中医药大学学报,2023,40(6):1498-1502.
- [24] 黄芳,周熙,罗辉泰,等.基于HPLC-Q-TOF-MS及化学模式识别方法对陈皮的化学成分快速鉴别及产地判别研究[J].中草药,2022,53(20):6361-6368.
- [25] 钟永翠,玗琨,徐家能,等.基于3种黄酮类化合物含量比值鉴别广陈皮道地性[J].药物分析杂志,2017,37(1):20-29.
- [26] TISTAERT C, THIERRY L, SZANDRACH J, et al. Quality control of *Citri reticulatae* pericarpium: exploratory analysis and discrimination [J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 705(1): 111-122.
- [27] 高蓓.广陈皮黄酮类化合物和挥发油成分及其活性研究[D].武汉:华中农业大学,2011.
- [28] 王洁璠.不同采收期广陈皮药用成分分析及药材评价[D].广州:华南农业大学,2017.
- [29] 林乐维,蒋林,郑国栋.不同产地和采收期广陈皮中三种黄酮类成分的含量测定[J].中药材,2010,33(2):173-176.
- [30] 乐巍,王洋,吴德康.不同采收期及贮藏时间广陈皮中黄酮类成分比较[C]//中国自然资源学会天然药物资源专业委员会,中国药材GAP研究促进会,中共贵州省黔东南苗族侗族自治州委员会,贵州省黔东南苗族侗族自治州人民政府.全国第8届天然药物资源学术研讨会论文集.南京中医药大学药学院,2008:553-556.