

新会陈皮及其副产物的研究进展

陈娴¹, 李辰^{1*}, 容启仁², 潘艳婷², 许雪映²

(1. 五邑大学化学与环境工程学院, 广东江门 529020; 2. 江门市新会区新会陈皮行业协会, 广东新会 529100)

摘要 综述了陈皮中挥发油、黄酮、生物碱和多糖等主要有效成分的提取工艺和药理功效等。其中, 2-甲氨基-苯甲酸甲酯是新会陈皮挥发油特有成分, 可用于陈皮的鉴别; 黄酮类化合物含量较高, 常作为评价陈皮质量的指标; 生物碱类、陈皮多糖和微量元素等药用价值也比较高, 值得深入探究。目前, 新会柑肉、柑橘核和柑橘络等副产物主要被种植户和消费者废弃, 但其具有一定的药理活性和应用价值, 值得进一步研究利用。

关键词 陈皮; 挥发油; 黄酮; 柑肉; 柑核; 橘络

中图分类号 R284.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)06-0065-03

Research Progress of Pericarpium Citri Reticulatae and Its By-products

CHEN Xian¹, LI Chen^{1*}, RONG Qi-ren² et al (1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Wuyi University, Jiangmen, Guangdong 529020; 2. Trade Associations of Xinhui Pericarpium Citri Reticulatae of Jiangmen City, Xinhui, Guangdong 529100)

Abstract The extraction technology and pharmacological effects of the main effective components including volatile oil, flavonoids, alkaloids and polysaccharides, etc, from Pericarpium Citri Reticulata (PCR) and its by-product were reviewed. 2-methylamino-benzoic acid methyl ester is the specific component of the volatile oils of Xinhui PCR, which can be used as discrimination of PCR; considering of its high contents, flavonoids are used as indicators of quality control of PCR; the intensive study of alkaloids, polysaccharides and microelements are necessary for their relatively high activity. The by-products citrus pulp, citrus seeds and tangerine pith of PCR are widely discarded by the growers and consumers, while they have many pharmacological effects and application prospect, are worthy of further study.

Key words Pericarpium Citri Reticulatae; Volatile oil; Flavonoids; Citrus pulp; Citrus seeds; Tangerine pith

陈皮是一种不可多得的药食茶同源的佳品。陈皮作为药用有着悠久的历史, 相传陈化的年份越长, 功效越好。陈皮始载于《神农本草经》, 列为上品, 主胸中癰热, 逆气, 利水谷, 久服去臭下气; 味苦、辛, 性温, 具有理气健脾、燥湿化痰功效, 主治胸脘胀满、食少吐泻、咳嗽痰多, 是一味常用中药。陈皮常作为食品用, 在民间, 广东新会人家在做菜的时候都会加少量的陈皮用来调味。此外, 还有陈皮茶、陈皮饼、陈皮酱、陈皮酒、陈皮骨、陈皮调料、陈皮果脯、陈皮糖、柑普茶等系列产品的开发。柑普茶是以新会柑皮和普洱茶为原料, 不添加其他物质加工制作而成的一种同时具有新会陈皮和普洱茶功效的饮品, 是近几年新生的一种茶品, 逐渐被广大消费者所接受和喜欢, 同时也被证实了新会柑普茶是一种较好的功能性蛋白质营养补充品。

广东有句俚语“广东有三件宝: 陈皮、老姜、禾秆草”, 其中陈皮在“三宝”中排名第一^[1]。世界上有川陈皮、福建陈皮、广陈皮等, 其中又以广陈皮为上品; 广陈皮中又以新会产地的陈皮为上品, 命名为新会陈皮, 更以珍藏年份久的陈皮为珍品, 因此有“百年陈皮胜黄金”和“千年人参, 百年陈皮”的说法^[2]。新会陈皮与非新会产地的陈皮相比, 其质量特色尤为明显, 这主要归功于新会陈皮产地特有的气候水文和种植加工工艺^[3]。新会气候属南亚热带季风气候, 新会水土是由西江的洪水和潭江的潮水以及南海的海水共同作用, 形成独有的“三水融通”的水土特色, 成就了新会陈皮质量道地性

物质的来源。新会陈皮品种是由新会各山脉河谷地带的野生品种种群驯化而来, 新会果园实行“水田旱地化, 旱地水利化”的建园模式, 新会陈皮还有其特有的加工陈化技术工艺等。

1 陈皮研究现状

1.1 挥发油 挥发油是陈皮的主要活性成分之一, 占药材总质量的 2%~4%, 主要由 2-甲氨基-苯甲酸甲酯、d-柠檬烯、 γ -松油烯、 β -月桂烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、异松油烯等组成。Zhang 等^[4]比较了用萃取精馏和传统的水蒸气蒸馏法提取挥发油时的提取率, 结果证明, 萃取精馏提取挥发油的得率总体高于水蒸气蒸馏的, 各成分都有一定的增加。周欣等^[5]通过对挥发油的测定去鉴别不同产地、不同年份的陈皮, 发现 2-甲氨基-苯甲酸甲酯是新会陈皮的特有成分, 而且含量相对较高。同时, β -月桂烯与 2-甲氨基-苯甲酸甲酯有很好的线性相关性, 通过 GC-MS 分析可知校正后的 β -月桂烯与 2-甲氨基-苯甲酸甲酯的峰面积比值随着陈皮陈化年份的增加而逐渐升高, 且除 2-甲氨基-苯甲酸甲酯外, 陈皮的其他小分子的挥发油成分如柠檬烯, 则随陈化年份的增加而有逐年减少的趋势。笔者认为, 陈皮“陈久者良”具有一定道理, 因为新鲜的新会柑皮闻起来味微辛、燥, 这主要是占挥发油含量比重较高的柠檬烯气味引起的, 年久陈皮柠檬烯含量大为减少, 且生成一些带有醇香味的酯类物质, 如 2-甲氨基-苯甲酸甲酯比重增加, 故具有独特的浓郁醇香, 当然这可能不是单一物质增加或减少引起的变化, 也可能是多种物质协同作用的结果。He 等^[6]发现, 陈皮挥发油可以作为保护层, 应用于鱼类等水产品低温保存。Duan 等^[7]基于 GC-MS 代谢组学方法, 应用主成分分析和正交偏最小二乘判别分析法, 有效鉴别了茶枝柑和普通柑

基金项目 广东省科技厅公益研究与能力建设项目 (2015A020209194); 江门市农业科技攻关项目 (江财工[2014] No. 173); 江门市哲学社科项目 (JM2015C03)。

作者简介 陈娴 (1993—), 女, 广东茂名, 硕士研究生, 研究方向: 天然产物分离分析。* 通讯作者, 副教授, 博士, 从事天然产物分离分析。

收稿日期 2016-12-21

橘皮。

1.2 黄酮 黄酮类化合物是陈皮的又一主要有效成分,目前发现的黄酮类化合物有60多种,其中二氢黄酮苷类成分主要包括橙皮苷、柚皮苷等,多甲氧基黄酮类成分主要包括川陈皮素、橘皮素^[8]、3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮、5-羟基-6,7,8,3',4'-五甲氧基黄酮等。目前,新会陈皮关于黄酮类化合物的研究主要集中在提取工艺优化和活性方面。如白卫东等^[9]对提取新会陈皮中黄酮类化合物的溶剂进行了比较,得知乙醇作为提取介质的提取效果明显优于纯水,而且通过单因素试验和正交试验法得出了最佳提取工艺。郑国栋等^[10]通过试验对石油醚、醋酸乙酯、乙醇、甲醇4种不同溶剂对广陈皮黄酮类成分的提取效率进行了比较,结果得出石油醚是一种富集多甲氧基黄酮类成分的良好溶剂,但提取率低,而醋酸乙酯对多甲氧基黄酮类成分有较高的提取率,但是二者对橙皮苷的提取率都较低,均小于乙醇及甲醇,这可能是由于橙皮苷化学极性较大。罗琥捷等^[11]比较分析了超声提取法和索氏提取法提取橙皮苷的效果,结果平均提取率相差不大,但对川陈皮素的平均提取率分别为0.458%和0.200%,前者显著高于后者,且超声法快速、简单、经济,更适合作为陈皮黄酮类有效成分的快速提取分析及质量控制。李辰等^[12]曾比较了微波化学反应提取装置和微波消解-萃取装置对柑橘皮总黄酮提取工艺的影响,结果发现后者对总黄酮的提取率较前者高近1倍,可用于天然产物有效成分的快速、高效提取。

目前陈皮的相关质量评价体系多以黄酮类物质为指标^[13],是因为黄酮具有抗癌、抗诱变、抗炎、抗氧化以及心血管保护等作用^[8,14]。对于陈皮“陈久者良”的说法,现代学者的看法不一。郑国栋等^[10]认为,陈皮“陈久者良”有一定的科学依据,黄酮类化合物的含量随着贮藏年限的增加而有一定的增高趋势;王福等^[15]认为,黑曲霉等真菌在陈皮表面的长期代谢活动,导致了陈皮中黄酮类物质的增高,他们认为黄酮含量不断升高是“陈久者良”的原因;而张鑫等^[16]进行了模拟加速试验,得出结论陈皮总黄酮与橙皮苷的含量呈先增加后减少的趋势,而川陈皮素一直呈增加的趋势,认为陈皮在贮藏的过程中有一个最佳贮藏年限,各活性成分均达到最佳比例的年份,而非“陈久者良”,具有时效性。魏莹等^[17]通过测定不同贮存年限广陈皮药材中主要活性成分的含量,得出陈皮“陈久者良”可能与橙皮苷、川陈皮素、橘皮素、辛弗林4种活性成分无关,故陈皮“陈久者良”的说法不一定对。目前,陈皮黄酮含量评价的方法主要有高效液相色谱(HPLC)法和薄层扫描(TLC)法^[18-19];紫外分光光度计(UV)用于测定陈皮总黄酮的含量^[20];Zheng等^[21]通过HPLC双波长检测法同时测定陈皮中5个黄酮类化合物并进行质量体系评价。2015版的《中国药典》规定橙皮苷作为陈皮质量评价唯一的标准,但是随着时间的推移,该标准已不适用,目前药典委员会正在着手陈皮药典的修订,也可以通过测定川陈皮素和橘皮素等含量来评价陈皮的质量。

1.3 其他有效成分 陈皮中还含有生物碱、陈皮多糖和微

量元素等,生物碱的主要成分是辛弗林和N-甲基酪胺,研究表明,该成分具有显著的升高血压和抗休克的作用;辛弗林有一定的促胃肠道动力作用,韦正等^[22]对同一植株陈皮药材中辛弗林含量进行了动态变化研究,结果表明辛弗林含量随着果实成熟期的推迟而逐渐降低。植物多糖具有免疫调节、抗病毒、延缓衰老、抗肿瘤等作用^[23]。研究发现,陈皮多糖主要由甘露糖、核糖、鼠李糖、半乳糖醛酸、葡萄糖、半乳糖、木糖、阿拉伯糖等组分构成。莫云燕等^[24]通过苯酚-硫酸比色法测定陈皮多糖的含量。早年研究表明,陈皮中含有Mn、Fe、Ti、Cr、K、Na、Ca、Mg、Cu、Zn、Sr、Mo等多种微量元素^[25],但近几年关于陈皮微量元素的研究报道较少。作为道地性药材的新会陈皮,有其独特的生长环境和地域特征,相信其微量元素的种类和含量会有所不同,值得进一步研究。

2 陈皮副产物研究现状

2.1 新会柑肉 柑橘果肉含有丰富的糖类、天然维生素、类黄酮、有机酸、膳食纤维、柠檬苦素等成分,有很大的营养价值,受到广大群众的喜爱。新会柑肉是新会陈皮产业的主要副产物,但由于其果肉味苦又酸涩,果核较多,汁水较少,不太受消费者欢迎。由于陈皮需求量大,每年12月初到冬至前后是新会大红柑丰收的季节,新会柑去皮后产生大量的鲜柑肉,这些柑肉难以保存,很快会产生酸臭,故大量果肉被废弃,不但污染环境,还造成资源浪费,增加了企业和种植户的负担^[26]。陈皮身价高,柑肉价格低,相比起年产值几亿元的新会陈皮产业,柑肉还有很大的发展空间,新会柑肉的研究开发还在起步阶段,产业链短、规模小^[27]。

近年来,已有新会柑果酱、果汁、果酒、果醋等产品陆续上市,但只有少数消费群体,仍无法解决柑肉大量废弃的问题,因此新会柑果肉深加工产业链的开发迫在眉睫。目前已有新会陈皮龙头企业如新宝堂正在加快研发果肉处理方法。刘晓艳等^[28]对新会柑果肉进行了脱苦研究,通过试验比较,得到用一定量的粒状活性炭脱苦的柑果汁,仍为橘黄色液体,视觉效果和口味都较好,最佳的工艺条件为加入1.5%的活性炭,10℃的果汁温度,60min的作用时间下,可脱去42.63%的柠檬苦素和28.80%的柚皮苷。唐达^[29]报道孙培雄团队自2011年来带领大学生团队,在新会柑果肉利用方向不断进行深加工,新会柑压片糖是该团队研发的第一款产品,新会柑酵素也即将上市。

2.2 新会柑核 柑橘核为芸香科植物橘及其栽培变种的种子,又称橘子仁、橘子核、橘米等,其性平、味苦,归肝、肾、膀胱经,含有脂肪油、蛋白质等成分,其主要有效成分是柠檬苦素及类似物,含量较高的是柠檬苦素和诺米林,具有抗肿瘤、抗氧化、抗炎镇痛、催眠、杀虫等多种药理活性,用于治疗疝气、睾丸疼痛、甲状腺肿及乳房结块等疾病。焦士蓉等^[30]对橘核的组成成分进行了分析,测得粗脂肪、粗蛋白、总糖、钙和铁的含量分别是41.16%、23.40%、11.55%、6.415.0mg/kg和116.2mg/kg,并且采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对橘核的粗脂肪进行详细的分析测试,得到该油脂

的理化性质均符合植物用油的指标,为保健用油提供了依据。曾育聪等^[31]对橘核中柠檬苦素类似物的提取方法进行探索和优化,有机溶剂(丙酮)提取法在最优条件下的提取率是 4.79 mg/g,而水溶助剂(水杨酸钠)提取法在最优条件下的提取率是 5.19 mg/g,在允许条件下,水溶助剂提取法更具有优势。此外,还有 HPLC 指纹图谱^[32]和柠檬苦素提取工艺^[33-34],以及微量快速检测橘核中柠檬苦素的方法报道^[35]。

2.3 新会柑橘络 橘络为芸香科植物福橘或朱橘等多种橘的果皮内层的筋络,是成熟果实的中果皮与内果皮之间的干燥维管束,它们可被看作水分和营养物质的管道,归肝、脾经,其性甘平,味微苦,气微香,具有行气通络、化痰止咳、开胃醒酒的功效,用于胸痹心痛、咳嗽、消渴等疾病的治疗,橘络还是治疗乳增生的中成药主要成分之一。商品橘络分“凤尾橘络”(顺筋)、“金丝橘络”(散丝橘络、乱络)和“铲络”3 个规格。陈帅华等^[36]采用 GC-MS 进行检测对橘白和橘络的挥发油进行了比较,结果表明它们的挥发油成分虽然在物质总类上差别不大,但含量上有着明显的差异。李飞等^[37]对橘络的化学成分进行了研究,试验中首次从橘络中分离鉴定出二萜类、木脂素类化合物。还有研究发现,橘络中含有一种叫“芦丁”的黄酮类物质^[38],能使人的血管保持正常的弹性和密度,减少血管壁的脆性和渗透性,防止毛细血管渗血。

3 小结与展望

综上所述,新会柑浑身上下都是宝,从柑皮、橘肉再到橘核、橘络,对身体都有好处。药食茶同源的陈皮,越陈越珍贵;深加工的柑肉,能补充身体所需的维生素和微量元素;柑核可以通络止痛;橘络可以防止乳腺增生等。相比较于年产超过 7 亿的陈皮产业,目前柑肉等其他副产物的开发正处于起步的阶段,还有很大的发展空间,具有良好的开发前景。

早期的陈皮研究文献大都研究单一成分含量变化,随着现代科技水平的不断提高,仪器设备性能的不断更新,逐渐趋向于同时分析测定陈皮的多种有效成分,并分析各成分之间的协同效应来研究陈皮质量。笔者认为,未来相关学者可继续深入研究陈皮和其他部位各成分之间的协同效应,陈皮成分结构与其药理活性之间的构效关系,陈皮加速陈化过程的重要控制因素,陈皮陈化工艺的标准化方法,以及陈化过程中主要有效成分的变化规律等,从而建立一个较为科学有效的陈皮质量评价体系。

参考文献

[1] 金海. 到新会去看广东第一宝[N]. 广东科技报,2011-11-19(015).
 [2] 丁莹. 新会陈皮越陈越香[N]. 中国质量报,2008-12-15(004).
 [3] 潘华金,毕文钢,杨雪. 新会陈皮道地性密码译释[C]//第三届中国·新会陈皮产业发展论坛论文集. 江门:新会柑(陈皮)行业协会,2011.
 [4] ZHANG L G, ZHANG C, NI L J, et al. Rectification extraction of Chinese herbs' volatile oils and comparison with conventional steam distillation [J]. Separation and purification technology, 2011, 77(2): 261-268.
 [5] 周欣,黄庆华,廖素娟,等. 不同产地陈皮挥发油的对比分析[J]. 今日药学,2009,19(4): 43-45.
 [6] HE Q, XIAO K J. The effects of tangerine peel (*Citri reticulatae pericarpium*) essential oils as glazing layer on freshness preservation of bream (*Megalobrama amblycephala*) during superchilling storage[J]. Food con-

trol, 2016, 69: 339-345.
 [7] DUAN L, GUO L, DOU L L, et al. Discrimination of *Citrus reticulata* Blanco and *Citrus reticulata* 'Chachi' by gas chromatograph-mass spectrometry based metabolomics approach [J]. Food chemistry, 2016, 212: 123-127.
 [8] HO S C, KUO C T. Hesperidin, nobiletin, and tangeretin are collectively responsible for the anti-neuroinflammatory capacity of tangerine peel (*Citri Reticulatae Pericarpium*) [J]. Food and chemical toxicology, 2014, 71: 176-182.
 [9] 白卫东,钱敏,蔡培钊,等. 新会陈皮中黄酮类化合物提取工艺的研究[J]. 广东农业科学,2009(9): 129-132.
 [10] 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.
 [11] 罗晓捷,杨宜婷,黄寿根,等. 超声提取法与索氏提取法提取陈皮黄酮类有效成分的分析比较[J]. 中药材,2016,39(2): 371-374.
 [12] 李辰,罗坚义,梁硕,等. 两种微波装置提取柑橘皮总黄酮的工艺比较[J]. 食品科技,2012,37(9): 218-221.
 [13] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:第 1 部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2010:132.
 [14] YI Z B, YU Y, LIANG Y Z, et al. *In vitro* antioxidant and antimicrobial activities of the extract of *Pericarpium Citri Reticulatae* of a new citrus cultivar and its main flavonoids [J]. Food science and technology, 2008, 41(4): 597-603.
 [15] 王福,张鑫,卢俊宇,等. 陈皮“陈久者良”之黄酮类成分增加原因探究[J]. 中国中药杂志,2015,40(24): 4890-4896.
 [16] 张鑫,刘素娟,王智磊,等. 模拟加速实验研究陈皮主要药效物质动态变化规律[J]. 成都中医药大学学报,2016,39(3): 8-12.
 [17] 魏莹,李文东,杨武亮. HPLC 法测定不同贮存年限广陈皮药材中主要活性成分的含量[J]. 中国药房,2016,27(15): 2131-2134.
 [18] LIU E H, ZHAO P, DUAN L, et al. Simultaneous determination of six bioactive flavonoids in *Citri Reticulatae Pericarpium* by rapid resolution liquid chromatography coupled with triple quadrupole electrospray tandem mass spectrometry [J]. Food chemistry, 2013, 141(4): 3977-3983.
 [19] ZHAO L H, ZHAO H Z, ZHAO X, et al. Simultaneous quantification of seven bioactive flavonoids in *Citri Reticulatae Pericarpium* by ultra-fast liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. Phytochemical analysis, 2016, 27(3/4) 168-173.
 [20] 林林,林子夏,莫云燕,等. 不同年份新会陈皮总黄酮及橙皮苷含量动态分析[J]. 时珍国医国药,2008,19(6): 1432-1433.
 [21] ZHENG G D, YANG D P, WANG D M, et al. Simultaneous determination of five bioactive flavonoids in *Pericarpium Citri Reticulatae* from china by high-performance liquid chromatography with dual wavelength detection [J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2009, 57(15): 6552-6557.
 [22] 韦正,陈鸿平,杨丽,等. 不同贮藏年限广陈皮中辛弗林及总黄酮含量变化规律研究[J]. 辽宁中医杂志,2013(5): 982-985.
 [23] 熊晨,王素敏,张然,等. 植物多糖的一般研究[J]. 中国现代药物应用, 2008, 2(18): 115-116.
 [24] 莫云燕,黄庆华,殷光玲,等. 新会陈皮多糖的体外抗氧化作用及总糖含量测定[J]. 今日药学,2009,19(10): 22-25.
 [25] 唐睿,黄庆华,严志红. 湿法消解结合电感耦合等离子体原子发射光谱法测定陈皮中微量元素的含量[J]. 广东药学院学报,2006,22(1): 47-50.
 [26] 付伟. 新会柑肉如何跳出“沟渠”[N]. 农民日报,2016-09-20(005).
 [27] 兰梦洁. “老陈皮”玩出“新花样”[N]. 新农村商报,2014-11-19(B14).
 [28] 刘晓艳,白卫东,梁桂彩. 新会柑脱苦工艺研究[J]. 食品工业科技, 2008(6): 200-202.
 [29] 唐达. 发掘新会柑果肉真正价值[N]. 江门日报,2016-05-13(A02).
 [30] 焦士蓉,李燕平,谢贞建,等. 橘核成分及油脂脂肪酸组成的 GC-MS 分析[J]. 粮油食品科技,2007,15(5): 32-34.
 [31] 曾育聪,朱新贵,陈洪璋,等. 陈皮柑橘籽中柠檬苦素类物质提取工艺的比较研究[J]. 食品工业科技,2012,33(21): 265-268,272.
 [32] 罗静,何中燕,裴瑾,等. 橘核的 HPLC 指纹图谱研究及聚类分析[J]. 中国药房,2015(3): 419-421.
 [33] 罗静,何中燕,裴瑾,等. 橘核中柠檬苦素类物质纯化工艺[J]. 中国实验方剂学杂志,2014,20(20): 13-16.
 [34] 王巍静,许海丹,姜燕清. 橘核中柠檬苦素的提取与含量测定[J]. 科学技术与工程,2013,13(2): 439-441.
 [35] 徐玉娟,施英,肖更生,等. 一种快速检测橘核中柠檬苦素类物质含量的方法[J]. 食品科技,2007,32(2): 216-218.
 [36] 陈帅华,李晓如,何昱,等. 橘白与橘络挥发油成分的比较[J]. 中国现代应用药学,2011,28(4): 326-330.
 [37] 李飞,蒋磊,张黎娟,等. 橘络的化学成分研究[C]//2013 年中国药学会大会暨第十三届中国药师周论文集. 南宁:中国药学会,2013.
 [38] 贾成玉. 一个橘子五味“药”[J]. 人力资源管理,2015(1): 59.