



省產柑桔於採收期間果實各部位橘皮苷含量變化之探討

張淑芬 顏國欽*

國立中興大學食品科學系

摘要

本研究以省產柑桔類(椪柑、柳橙、海梨、桶柑)果實為原料，探討採收期間果實各部位橘皮苷含量之變化。由研究結果得知橘皮苷於果實各部位均有存在，其中以中果皮含量最多(1.0-3.05 g/100g 鮮重)，而種子含量最少(0.006-0.044 g/100g 鮮重)。果實各部位之橘皮苷總量均有隨果實成熟度之增加而降低的趨勢。在不同品種之比較中，椪柑及柳橙之橘皮苷含量明顯高於海梨及桶柑。

關鍵詞：柑桔，橘皮苷。

前 言

橘皮苷(hesperidin)為一無味的黃烷酮類配糖體(flavanone glycosides)化合物，常見於柑桔果實中，尤其以甜橙(sweet orange)及溫州蜜柑(mandarin)兩品種含量最多。在柑桔果實及葉中之橘皮苷是以可溶性的複合物(soluble complex)形式存在，一般可利用水或酒精將之萃取。然而在果汁榨汁過程中，此種複合物即遭破壞，形成一種只能溶於二甲基甲醯胺、吡啶及稀鹼溶液之白色、微細的針狀形結晶物質^(1,2)。柑桔果汁之橘皮苷含量亦被認為可作為果汁純度之判斷⁽³⁾。

柑桔果汁中之橘皮苷因對水之溶解度極微(0.02 g/l)，因此在果汁榨汁過程中，常會形成一餅層(coat)而黏附於加工機械表面上，而於隨後之加工過程中此餅層則易剝離脫落至果汁中，造成生產設備之阻塞，同時也因阻礙了熱之傳導而造成能源上的浪費⁽¹⁾。另外，在果汁產品中(尤其是濃縮產品)橘皮苷亦會結晶析出，與果肉結合形成一棉絮狀物質，造成白濁

及分層等現象，影響產品外觀甚鉅^(4,5)。

本省柑桔類果實產量多，除供鮮食外，亦有加工製成各種不同果汁形式，以供應市場需求，然而橘皮苷之問題至今仍一直困擾著加工業者。因其不僅造成生產設備阻塞，同時也因結晶析出使果汁均勻狀態遭破壞，而產生白濁、沈澱等現象，因而降低了產品之接受性。因此實有必要針對此問題加以研究，以找出適當的解決方法。本研究首先探討省產柑桔類(椪柑、柳橙、海梨、桶柑)果實各部位之橘皮苷分佈情形，並以不同採收期作比較，藉以建立相關基本資料。

材料與方法

一、實驗原料

本研究所使用的椪柑(*Citrus poonensis*)、桶柑及海梨(*Citrus tankan* Hay)材料係採自台中縣新社鄉傅阿欽先生之果園，柳橙(*Citrus sinensis*)則採自嘉義縣中埔鄉蕭敬德先生之果園，以一株結果量足以供試驗需求之果

Journal of Food and Drug Analysis. 1997. 5(1)

Table 1. Changes in hesperidin content in different parts of Ponkan fruit during harvest periods

Parts	Hesperidin concentration (g/100 g fresh wt.)		
	10/5/1994	11/8/1994	12/6/1994
Flavedo	1.118 ^{a*}	1.221 ^b	0.567 ^c
Albedo	3.054 ^a	2.937 ^b	2.268 ^c
Segment membranes	0.632 ^a	0.562 ^b	0.458 ^c
Juice vesicles	0.168 ^a	0.173 ^{ab}	0.177 ^b
Juice in juice vesicle	0.045 ^a	0.048 ^a	0.037 ^b
Seed	0.027 ^a	0.027 ^a	0.010 ^b
Total	5.044	4.968	3.517

* Means within the row with the same letters are not significantly different ($P>0.05$). Values are the average of three separate experiments.

Table 2. Changes in hesperidin content in different parts of Liu-cheng fruit during harvest periods

Parts	Hesperidin concentration (g/100g fresh wt.)		
	10/23/1994	11/24/1994	12/24/1994
Flavedo	0.771 ^{a*}	0.540 ^b	0.476 ^c
Albedo	2.089 ^a	2.568 ^b	2.334 ^c
Segment membrane	0.617 ^a	0.746 ^b	0.721 ^b
Juice vesicles	0.517 ^a	0.295 ^b	0.309 ^b
Juice in juice vesicle	0.121 ^a	0.135 ^b	0.099 ^c
Seed	0.044 ^a	0.025 ^b	0.030 ^c
Total	4.519	4.309	3.969

* Means within the row with the same letters are not significantly different ($P>0.05$). Values are the average of three separate experiments.

樹為標定果樹。此外，依品種之採收期分為前期、中期及後期，分別進行採樣分析。

二、實驗方法

(一)柑桔果實中各部位之分離

取果實樣品20顆，剥皮處理後以小刀細分為外果皮 (flavedo)、中果皮 (albedo)、果瓣膜 (segment membranes)、汁胞 (juice vesicles)

及種子 (seed)，汁胞部份再進一步分離出汁胞液 (juice in juice vesicle)。

(二)柑桔果實中各部位橘皮苷之萃取

上述果實各部位組織，先以打碎機 (warping blender)打碎均勻後，取出 3 g 加入 50 ml 之 dimethylformamide (DMF)於 60°C 水浴下，利用攪拌機以 100 rpm 之速度攪拌 15 分鐘以充分萃取。將所得之萃取液以 Whatman #1

Journal of Food and Drug Analysis. 1997. 5(1)

Table 3. Changes in hesperidin content in different parts of Hai-li fruit during harvest periods

Parts	Hesperidin concentration (g/100 g fresh wt.)		
	12/31/1994	1/7/1995	1/14/1995
Flavedo	0.559 ^{a*}	0.584 ^a	0.394 ^b
Albedo	1.303 ^a	1.156 ^b	1.086 ^c
Segment membranes	0.342 ^a	0.279 ^b	0.264 ^b
Juice vesicles	0.132 ^a	0.143 ^a	0.151 ^a
Juice in juice vesicle	0.066 ^a	0.056 ^b	0.040 ^c
Seed	0.014 ^a	0.008 ^b	0.006 ^b
Total	2.416	2.226	1.941

*Means within the row with the same letters are not significantly different ($P>0.05$). Values are the average of three separate experiments.

濾紙過濾，殘渣部份再以另外 50 ml DMF 依上述條件重複萃取一次，最後合併兩次所得之濾液於定量瓶中，並以 DMF 定量至 100 ml。

(三) 橘皮苷含量測定⁽⁶⁾

1. 樣品前處理

上述之萃取液經過 $0.45 \mu\text{m}$ 之濾膜過濾，隨即以 HPLC 進行分析。

2. HPLC 分析條件

(1) 儀器：

高效液相層析儀 (Hitachi, Japan)，設備包括 Model L-6200 pump, Rheodyne Model 7125 樣品注射器，Model L-4200 UV-Vis 偵測器，及 Model D-2500 積分儀。

(2) Column : Du Pont Zorbax column (ODS)，管柱規格為 $250\text{mm} \times 4.6\text{mm}$ ，填充物粒徑為 $5 \mu\text{m}$ 。

(3) Mobile phase: $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_3\text{COOH} = 79.5:20:0.5(\text{v/v/v})$

(4) Flow rate : 0.8 ml/min.

(5) Detector : UV-Vis detector (280 nm)

(6) Injection volume : $10 \mu\text{l}$

(四) 數據統計分析

實驗數據使用教育部工作站之統計分析系統 (Statistical Analysis System, SAS) 進行數據分析，變異數分析則以 PROC ANOVA 及 Ducan's multiple range test 進行分析。

結果與討論

本研究將柑桔果實依部位分為外果皮、中果皮、果瓣膜、汁胞、汁胞液及種子等六部位探討橘皮苷含量之差異，並作不同採收期含量變化之比較。表一為椪柑果實各部位之橘皮苷於不同採收期間其含量之變化。結果顯示，椪柑果實各部位中以中果皮之橘皮苷含量最高 ($2.27 - 3.05 \text{ g}/100 \text{ g}$ 鮮重)，其次為外果皮 ($0.57 - 1.22 \text{ g}/100 \text{ g}$) 及果瓣膜 ($0.46 - 0.63 \text{ g}/100 \text{ g}$)，而汁胞中則含有約 $0.17 \text{ g}/100 \text{ g}$ 之橘皮苷。另外汁胞液之橘皮苷則為 $0.05 \text{ g}/100 \text{ g}$ ，各部位中以種子之橘皮苷含量最低。而不同採收期之比較結果發現，椪柑果實之外果皮、中果皮及果瓣膜等部位於採收前期與中期之橘皮苷含量有顯著差異 ($P < 0.05$)，其中外果皮含量增加而中果皮及果瓣膜中之含量降低。另外汁胞、汁胞液及種子等部位則沒有顯著性的變化 ($P > 0.05$)。到了採收末期果實各部位之橘皮苷含量則除汁胞與採收中期無顯著性差異外 ($P > 0.05$)，其餘部位均與前期及中期有顯著性差異 ($P < 0.05$)，且各部位橘皮苷總含量於採收末期有明顯降低的現象。

柳橙果實各部位之橘皮苷含量變化如表二所示。由結果發現柳橙果實各部位之橘皮苷含量亦以中果皮最高 ($2.09 - 2.57 \text{ g}/100 \text{ g}$ 鮮重)，外果皮 ($0.48 - 0.77 \text{ g}/100 \text{ g}$) 及果瓣膜 ($0.62 -$

Journal of Food and Drug Analysis. 1997. 5(1)

Table 4. Changes in hesperidin content in different parts of Tankan fruit during harvest periods

Parts	Hesperidin concentration (g/100 g fresh wt.)		
	Harvest periods		
	1/14/1995	1/28/1995	2/11/1995
Flavedo	0.504 ^{a*}	0.373 ^b	0.402 ^b
Albedo	2.074 ^a	1.405 ^b	0.998 ^c
Segment membranes	0.505 ^a	0.281 ^b	0.266 ^b
Juice vesicles	0.217 ^a	0.042 ^b	0.177 ^c
Juice in juice vesicle	0.054 ^a	0.056 ^a	0.039 ^b
Seed	0.006 ^a	0.006 ^a	0.006 ^a
Total	3.360	2.163	1.888

* Means within the row with the same letters are not significantly different ($P>0.05$). Values are the average of three separate experiments.

0.75 g/100 g)次之，而各部位中仍以種子含量最低(0.025–0.044 g/100 g)。另外在不同採收期之變化中則發現，果實各部位之橘皮苷含量於採收前期及中期之間均有顯著性差異($P<0.05$)，其中中果皮、果瓣膜及汁胞液的含量增加而外果皮、汁胞及種子的含量則有降低的現象。到了採收末期時則發現柳橙果實各部位中除果瓣膜及汁胞之橘皮苷含量與採收中期無顯著性差異($P<0.05$)，其餘部位則與採收前期或中期皆有顯著性差異($P>0.05$)，其中除種子之橘皮苷有些微增加的現象外，其餘則呈現下降的趨勢。整體而言，柳橙果實各部位之橘皮苷總量於採收末期時有降低的現象。

海梨果實各部位之橘皮苷含量變化如表三。結果顯示各部位中仍以中果皮含量最多(1.09–1.30 g/100 g 鮮重)，而在不同採收期之變化中發現，採收前期及中期之海梨果實各部位橘皮苷含量除外果皮及汁胞沒有顯著性差異($P<0.05$)，其餘部位均有顯著性差異($P>0.05$)。另外到了採收末期，海梨果實各部位之橘皮苷含量除汁胞有增加的現象外，其餘部位則有下降的趨勢。桶柑果實各部位之橘皮苷含量變化如表四所示。由結果得知各部位中仍以中果皮含量最高(1.00–2.07 g/100 g 鮮重)而種子含量最低(0.006 g/100 g)，而在不同採收期之比較中發現，採收前期及中期之桶柑果實各部位中橘皮苷含量，除汁胞液及種子等部位沒

有顯著性差異外($P<0.05$)，其餘均有顯著性差異($P>0.05$)，即有降低的現象。整體而言，桶柑果實各部位之橘皮苷總量有隨著果實成熟而呈現明顯降低的趨勢。

所有品種之柑橘其橘皮苷總量均有隨果實成熟度之增加而遞減的現象，柳橙及椪柑所含橘皮苷量明顯比海梨及桶柑高。Maeda 等⁽⁴⁾曾探討溫州蜜柑果實各部位之橘皮苷含量，結果發現果實各部位之橘皮苷以中果皮含量最多(3.8 g/100 g 鮮重)，汁胞液則在 0.05 g/100 g 以下。因此 Maeda 等推論蜜柑果汁中存在之橘皮苷，主要因榨汁過程中果瓣膜及中果皮之橘皮苷溶出所致，因此在加工上可選擇適當的加工機械，以減少橘皮苷由果瓣膜及中果皮溶離出來。另外由本實驗結果可得知省產柑桔果實於採收末期時，其汁胞中之橘皮苷含量最低，因此在原料選擇上避免使用未成熟果實，亦是減少果汁中橘皮苷含量之重要關鍵。

參考文獻

1. Rouseff, R.L. 1980. Flavonoids and Citrus Quality. In "Citrus Nutrition and Quality". pp. 83-108. Nagy, S. and Attaway, J. A. ed. ACS Symposium Series 143, Washington, DC. U.S.A.
2. Kimball, D. A. 1991. Processing Contamination.

Journal of Food and Drug Analysis. 1997. 5(1)

- In "Citrus Processing : Quality Control and Technology". pp. 258-259. Van Nostrand Reinhold, New York, U.S.A.
3. Ooghe, W. C., Ooghe, S. J., Detavernier, C. M. and Huyghebaert, A. 1994. Characterization of Orange Juice (*Citrus sinensis*) by Flavanone Glycosides. *J. Agric. Food Chem.* 42(10) : 2183-2190.
4. Maeda, H., Takahashi, Y., Miyake, M. and Ifuku, Y. 1985. Changes in Hesperidin Content of Satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Marc.) Juice during Processing. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 32(3) : 202-207.

5. Maeda, H., Takahashi, Y., Miyake, M. and Ifuku, Y. 1985. Quality of Hesperidin Removed Satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Marc.) Juice. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 32(10) : 759-764.
6. Rouseff, R.L., Martin, S.F. and Youtsey, C.O. 1987. Quantitation Survey of Narirutin, Naringin, Hesperidin, and Neohesperidin in Citrus. *J. Agric. Food Chem.* 35(6):1027-1030.

Journal of Food and Drug Analysis. 1997. 5(1)

Changes in Hesperidin Content in Different Parts of Freshly Harvested Citrus Fruits Grown in Taiwan

SHEU-FEN CHANG AND GOW-CHIN YEN*

*Department of Food Science, National Chung Hsing University,
250 Kuokuang Road, Taichung, Taiwan, Republic of China*

ABSTRACT

The change in hesperidin content in each part of four citrus fruits (Liu-cheng, Ponkan, Tankan and Hai-li) produced in Taiwan during their respective harvest periods was investigated. Each part of these citrus fruits contained hesperidin, with albedo having the highest amount of hesperidin (1.0-3.05 g/100g fresh wt.) and seed con-

taining the least (0.006-0.044 g/100g feesh wt.). The total content of hesperidin in each part of these citrus fruits decreased with increasing maturity of the fruit. The hesperidin content in Liu-cheng and ponkan was significantly higher than that of Tankan and Hai-li.

Key words: Citrus, hesperidin.