王佳俊, 肖乾煌, 阮松林, 等. 基于广泛靶向代谢组学解析衢陈皮陈化机制 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(5): 292−300. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025010271

WANG Jiajun, XIAO Qianhuang, RUAN Songlin, et al. Analysis the Aging Mechanism of Qu Chenpi Based on Widely-targeted Metabolomics[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(5): 292−300. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025010271

· 分析检测 ·

基于广泛靶向代谢组学解析衢陈皮陈化机制

王佳俊[1], 肖乾煌[1], 阮松林[2], 周小燕[1], 黄永明[3], 徐晓强[4], 陈海敏[5], 吴　群[1,*], 朱卫东[1,*]

（1.衢州市农业林业科学研究院, 浙江衢州 324003;
2.杭州市农业科学研究院, 浙江杭州 310024;
3.衢州市衢江区九斤农业开发有限公司, 浙江衢州 324022;
4.浙江早椿农业开发有限公司, 浙江衢州 324400;
5.浙江理工大学生命科学与医药学院, 浙江杭州 310018）

摘　要: 目的：探究不同陈化年限衢陈皮的差异代谢物，为衢陈皮的陈化机制和开发利用提供基础和科学依据。方法：采用超高液相色谱-串联质谱（Ultra Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry，UPLC-MS/MS）广泛靶向代谢组学技术对 4 种陈化年限（Y1、Y3、Y5、Y7）衢陈皮的代谢物进行检测和分析；使用主成分分析（Principal Component Analysis，PCA）和正交偏最小二乘法-判别分析（Orthogonal Projections to Latent Structures-Discriminant Analysis，OPLS-DA）统计分析方法鉴定差异代谢物。结果：共鉴定出 2019 个代谢物，主要为酚酸类、黄酮类、萜类和生物碱类化合物。根据变量投影重要度（Variable Importance Projection，VIP）值大于 1 且 *P*-value 小于 0.05，筛选出显著差异代谢物 280 个，利用 KEGG 数据库对显著差异代谢物进行 KEGG 通路富集分析，发现显著差异代谢物主要涉及单萜类生物合成、色氨酸代谢、黄酮和黄酮醇生物合成、花青素的生物合成及托烷、哌啶和吡啶生物碱的生物合成等 23 条代谢途径。进一步对显著差异代谢物的嗅、味特性进行分析，发现苯乙醇、5-羟甲基糠醛、间甲苯酚、柚皮素、3-甲基苯甲醛、二氢猕猴桃内酯、香兰素等 13 种呈味代谢物质含量的显著变化可能是衢陈皮陈化过程中颜色、气味、滋味改变的主要物质基础。结论：广泛靶向代谢组学技术可以高效地对衢陈皮化学成分进行组分鉴别和分析，为衢陈皮陈化机制研究和开发利用奠定了重要的技术基础。

关键词: 衢陈皮, 广泛靶向代谢组学, 差异代谢物, 代谢途径, 陈化机制

中图分类号: R282　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)05−0292−09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025010271

本文网刊:

Analysis the Aging Mechanism of Qu Chenpi Based on Widely-targeted Metabolomics

WANG Jiajun[1], XIAO Qianhuang[1], RUAN Songlin[2], ZHOU Xiaoyan[1], HUANG Yongming[3], XU Xiaoqiang[4], CHEN Haimin[5], WU Qun[1,*], ZHU Weidong[1,*]

（1.Quzhou Agricultural and Forestry Science Research Institute, Quzhou 324003, China;
2.Hangzhou Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310024, China;
3.Jiujin Agricultural Development Co., Ltd. of Quzhou Qujiang, Quzhou 324022, China;
4.Zaochun Agricultural Development Co., Ltd. of Zhejiang, Quzhou 324400, China;
5.College of Biology and Medicine, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310018, China）

Abstract: Objective: To analyze the differential metabolites of Qu Chenpi, and to provide the scientific basis for the aging mechanism, development, and utilization of Qu Chenpi. Methods: UPLC-MS/MS widely-targeted metabolomics technology

收稿日期: 2025−01−24

基金项目: 国家现代柑橘产业技术体系项目（CARS-26）; 浙江省中药材产业技术项目（2024QYZYC05）; 衢州市科技计划项目（2023K085）。

作者简介: 王佳俊（1995−）, 男, 硕士, 助理农艺师, 研究方向: 中药材陈皮全产业链开发, E-mail: 526632532@qq.com。

*** 通信作者:** 吴群（1984−）, 男, 硕士, 高级农艺师, 研究方向: 柑橘栽培与育种, E-mail: 462866886@qq.com。

朱卫东（1970−）, 男, 本科, 正高级农艺师, 研究方向: 中药材陈皮全产业链开发, E-mail: 12453563352@qq.com。

was used to detect and analyze the chemical constituents of four kinds of Qu Chenpi aged one year, three years, five years and seven years. PCA and OPLS-DA statistical analysis methods were used to identify differential metabolites. Results: A total of 2019 compounds were identified. Main components were phenolic acids, flavonoids, terpenoids, and alkaloids. According to the VIP value greater than 1 and the *P*-value less than 0.05, 280 differential metabolites were screened. KEGG enrichment analysis revealed a total of 23 metabolic pathways associated with these significant differential metabolites. Notably, the significant differential metabolites were predominantly enriched in pathways related to Monoterpenoid biosynthesis, Tryptophan metabolism, Flavone and flavonol biosynthesis, Anthocyanin biosynthesis, and Tropane piperidine and pyridine alkaloid among others. The results of the analysis on the physiological effects of HMIDB showed the 13 flavor substances of phenethyl alcohol, 5-hydroxymethylfurfural, M-cresol, naringenin, 3-methylbenzaldehyde, dihydroactinidiolide, vanillin were the main material basis of Qu Chenpi change in the odor and taste. Conclusion: Widely-targeted metabolomics technology can be used to identify and analyze the chemical components of Qu Chenpi with high efficiency. It has established important technical foundation for researching the aging mechanism, development and utilization of Qu Chenpi.

Key words: Qu Chenpi; widely-targeted metabolomics; differential metabolites; metabolic pathway; aging mechanism

陈皮为芸香科植物橘及其栽培变种的成熟果皮经加工陈化而成的中药材，具有理气健脾、燥湿化痰的功效[1−3]。作为大宗食药同源中药材，陈皮广泛用于食品、药品、调味品等领域，如陈皮茶、陈皮糖、蜜炼川贝枇杷膏、陈皮饮料等[4−6]。《中国药典》2020 年版将陈皮药材分为陈皮与广陈皮，广陈皮主产地为广东新会，其基原为茶枝柑的果皮，是新会区的道地药材。除广陈皮外，国内尚有浦北陈皮、赣陈皮、衢陈皮等地方特色陈皮产业。其中衢陈皮主要是指由衢州椪柑加工而成的果皮，作为陈皮家族的一种，衢陈皮是国家地理标志产品——衢州椪柑的副产物之一，其在衢州地区药用历史可追溯至 1400 多年前[7−8]。相比于新会陈皮全产业链 200 多亿而言，衢陈皮在市场上份额较少，全产业链仅 5000 余万，主要原因在于衢陈皮陈化后口感变苦，开发高附加值茶饮后适口性差，难以向市场推广，价格低廉，阻碍了当地橘农的增收致富[9−10]。

然而目前学者关于陈皮的研究对象主要集中在广陈皮与新会陈皮上，如陈云丽等[11]、颜仁梁等[12] 通过广靶代谢组学技术分析陈化 1~11 年广陈皮差异代谢产物，探讨广陈皮陈化机制。Yang 等[13]、张鑫等[14] 通过广靶代谢组学解析炮制和陈化对新会陈皮有效成分的影响，从代谢物质变化角度诠释了“陈久者良”的传统说法。学者对其他地域的陈皮关注极少，并且研究内容大多集中于药用成分的分离、药理药效的机制探究及加工炮制等方面，鲜有对于地方陈皮组分以及代谢产物方面的报道[15−19]。

与以往的研究不同，本实验使用 UPLC-MS/MS 结合广泛靶向代谢组学技术，以浙江衢州地区常温干仓陈化衢陈皮为研究对象，对陈化不同年限（1 年、3 年、5 年、7 年）衢陈皮代谢产物进行鉴定分析，全面揭示不同陈化年份衢陈皮代谢物差异，为衢陈皮的陈化工艺及食品开发提供理论依据。本实验采用主成分分析（Principal Component Analysis, PCA）和正交偏最小二乘法-判别分析（Orthogonal Projections to Latent Structures-Discriminant Analysis, OPLS-DA）等多元统计分析方法对样本进行宏观分析，随后针对差异代谢物进行层次聚类、种类分析等，把握差异代谢物的整体特性，最后对差异代谢物的代谢通路进行富集分析并分析关键代谢物的呈味效应，其意义在于揭示衢陈皮陈化过程中的主要呈味物质基础，为后期通过优化陈化工艺有针对性地降低衢陈皮茶饮的苦味、增加回甘味、扩大市场对衢陈皮作为食品的认可度提供实验依据。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

陈化 1 年、3 年、5 年、7 年衢陈皮　衢州瑞草堂中药材有限公司；甲醇、甲酸　纯度≥99.9%，美国 Thermo Fisher 公司；超纯水　自制；乙腈　纯度≥99.9%，美国 Sigma-Aldrich 公司。

Q Exactive Plu 质谱仪　美国 Thermo Fisher 公司；Nexera X2 2 LC-30AD 超高压液相色谱仪　日本 Shimadzu 公司；5424R 离心机　德国 Eppendorf 公司；MU-G02-0448 恒温金属混匀仪　杭州米欧仪器有限公司；MS105DM 十万分之一电子天平　梅特勒托利多仪器有限公司；CentriVap 离心浓缩仪　美国 labconco 公司；VORTEX-5 涡旋混合器　南通 Kyllin-Bell 公司；KQ5200E 超声清洗仪　昆山市超声仪器有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　样品制备　将陈化不同年限（1 年、3 年、5 年、7 年）衢陈皮样品分别以代号 Y1、Y3、Y5、Y7 表示，每类样品分成 3 小份。参考文献报道方法并作适当调整[20−21]。将各样品分别置于冻干机中真空冻干 63 h，利用研磨仪研磨（30 Hz, 1.5 min）至粉末状，过 100 目筛。称取样品粉末 50 mg，加入 2 颗研磨珠，并加入 1.2 mL 提前置于−20 ℃ 预冷的甲醇水溶液（V/V=7∶3），使用组织破碎仪将样品和溶液混匀，每 30 min 涡旋一次，每次持续 30 s，共涡旋 6 次后离心（转速 12000 r/min, 3 min），吸取上清，用 0.22 μm 微孔滤膜过滤样品，并保存于进样瓶中，用于 UPLC-MS/MS 分析。

1.2.2 质控样品制备 质控样本(QC)由 12 份陈皮样本提取物混合制备而成,样品制备项下提取得到的陈皮上清液用提取液稀释 10 倍,涡旋 30 s 后,每个样本稀释液各取 20 μL 混合成 QC 样本,在仪器分析过程中,每 10 个检测分析样本中插入一个质控样本,以监测分析过程的重复性。

1.2.3 UPLC-MS/MS 分析

1.2.3.1 色谱分离 参考胡媛等[22]和黄晓媛等[23]的方法。将样品置于 4 ℃ 的自动进样器中,采用超高效液相的色谱系统(Ultra-high Performance Liquid Chromatography, UPLC),样品进样量为 2 μL,柱温为 40 ℃,流速为 0.35 mL/min;色谱流动相 A 相为超纯水(加入 0.1% 甲酸),B 相为乙腈(加入 0.1% 甲酸)。色谱梯度洗脱程序具体为:0.00 min B 相比例为 5%,9.00 min 内 B 相比例线性增加到 95%,并维持在 95% 1 min,10.00~11.10 min,B 相比例降为 5%,并以 5% 平衡至 14 min。

1.2.3.2 质谱采集 每份样品经过 UPLC 分离后,用 Q Exactive Plu 质谱仪进行质谱分析,具体参数为:电喷雾离子源(Electrosprayionization, ESI)温度 500 ℃;离子喷雾电压(IS)5500 V(正离子模式)/−4500 V(负离子模式);离子源气体Ⅰ(GSⅠ)、气体Ⅱ(GSⅡ)和气帘气(CUR)分别设置为 50、60 和 25 psi,碰撞诱导电离参数设置为高。QQQ 扫描使用 MRM 模式,并将碰撞气体(氮气)设置为中等。通过进一步的去簇电压(Declustering Potential, DP)和碰撞能(Collision Energy, CE)优化,完成各个 MRM 离子对的 DP 和 CE。根据每个时期内洗脱的代谢物,在每个时期监测一组特定的 MRM 离子对。

1.3 数据处理

利用软件 Analyst 1.6.3 处理质谱数据,代谢物结构鉴定采用精确质量数匹配方式(质量偏差< 10 ppm)和二级谱图匹配方式(质量偏差<0.01 Da);基于本地代谢数据库,对样本的代谢物进行质谱定性分析。定量是利用三重四极杆质谱的多反应监测模式(Multiple Reaction Monitoring, MRM)分析完成。MRM 模式中,四级杆首先筛选目标物质的前体离子(母离子),排除掉其他分子量物质对应的离子以初步排除干扰;用 MultiQuant 软件打开样本下机质谱文件,进行色谱峰的积分和校正工作,最后导出所有色谱峰面积积分数据保存。利用 PCA 主成分分析从宏观上区分不同组样本之间总体差异;根据 OPLS-DA 模型计算变量投影重要值(VIP)和单因素分析 *P* 值以筛选潜在的标志代谢物;采用火山图、聚类热图等对代谢组数据进行差异分析;使用 KEGG 数据库(http://www.kegg.jp)分析差异代谢物潜在相关代谢通路[24]。

2 结果与分析

2.1 不同陈化年份衢陈皮的 QC 分析

通过对 QC 样本正、负离子检测模式下的质谱检测 TIC 重叠图进行展示分析,判断代谢物提取和检测的重复性[13]。如图 1a、b 所示,结果显示代谢物检测总离子流的曲线重叠性高,即保留时间和峰强度均一致,表明质谱对同一样品不同时间检测时,信号稳定性较好,所以本实验数据质量可靠。对提取得到的峰经过 UV 预处理后,进行 PCA 主成分分析,样本的 PCA 得分图如图 2a 所示,其 QC 样本较为紧密地聚集在一起,表明本实验的重复性良好。QC 样本的变异系数值(Coefficient of Variation, CV)可以反映数据的离散程度。对 QC 样本 CV 值进行占比分析,当 CV 值较低的物质占比越高,代表实验数据越稳定[17]。由图 2b 可知,QC 样品 CV 值小于 0.3 的占比超过 85%,表示总体数据离散程度小,所以本实验整个方法稳定性好,数据质量较高。

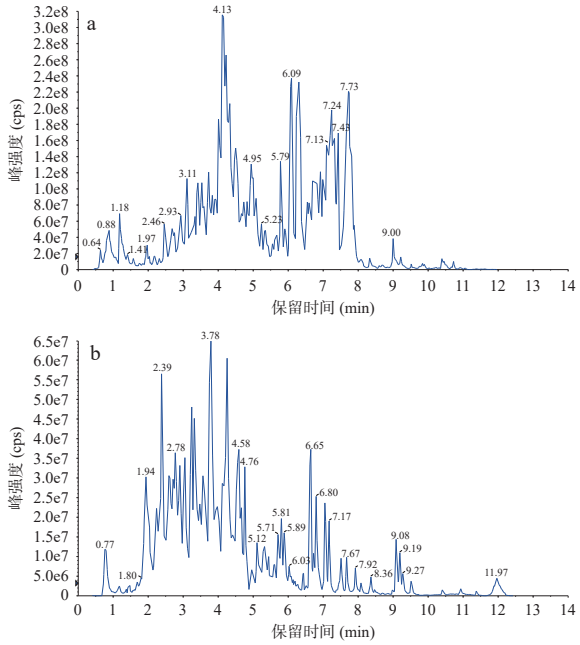


图 1 衢陈皮样品 UPLC-Q-TOF-MS/MS 色谱图

Fig.1 UPLC-Q-TOF-MS chromatograms of Qu Chenpi

注:a:正离子模式;b:负离子模式。

2.2 PCA 分析

采用 PCA 分析判断不同陈化年份衢陈皮的代谢物之间总体上是否具有差异[25]。由图 3a 可知,衢陈皮在陈化过程中随着陈化年份的增加,代谢物差异逐渐变大,呈现明显的分开趋势,陈化 7 年与陈化 1 年陈皮明显分离。

2.3 OPLS-DA

OPLS-DA 是一种多因变量到多自变量的回归建模方法,通过对代谢物中与分类变量不相关的正交变量进行剔除,分别分析正交变量和非正交变量,从而使得组间样本分离效果更佳,使组内差异弱化,组间差异最大化凸显[26]。通过变量投影重要度(Variable Importance for the Projection, VIP)来评价各代谢物的表达模式对各组样本分类的贡献程度和

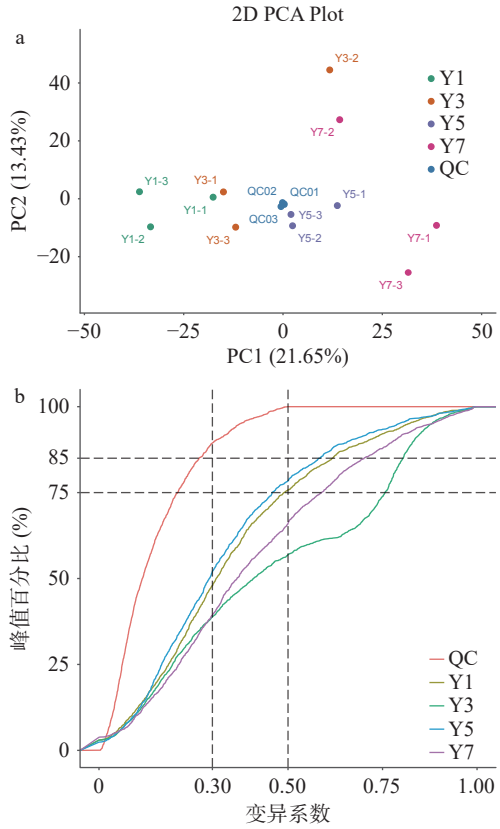


图 2　QC 样品质控分析图

Fig.2　Quality control diagram of QC sample

注：a：QC 样品的 PCA 得分图；b：各组样品 CV 分布图。

解释能力，进而辅助标志性代谢物的筛选，通常以 VIP 值>1 作为筛选标准。结果如图 3b 可知，不同陈化年限衢陈皮样本能够很好地分开，并且随着陈化年限的增加，其分开程度逐渐变大，也预示了衢陈皮陈化过程中物质的渐进变化；同时由 OPLS-DA 分析验证图 3c 可知，$Q^2 \geqslant 0.5$，表示该模型比较可靠，$R^2Y = 0.989$，$P<0.005$（0/200），说明该原始模型预测能力较好。

2.4　不同陈化年限衢陈皮显著差异代谢物的筛选

通过建立 OPLS-DA 模型，同时结合 *t*-test 分析来分析不同陈化年份衢陈皮之间潜在的代谢物变化，选取变量投影重要度 VIP>1 的代谢物，初步筛选出各组间的差异代谢物，以 FC≥2 和 FC≤0.5，且 *P*-value<0.05 为标准筛选显著性差异代谢物，从 4 个陈化年份衢陈皮中共检测出 2019 个代谢物，4 个陈化年份共有显著差异代谢物为 280 个。通过火山图显示不同陈化年限衢陈皮代谢物差异水平，如图 4a、b、c 所示，红色表示上调，绿色表示下调，灰色表示差异不显著，Y1/Y3 比较组中显著差异代谢物 426 个，上调 112 个，下调 314 个；Y1/Y5 比较组中显著差异代谢物 408 个，上调 218 个，下调 190 个；Y1/Y7 比较组中显著差异代谢物 606 个，上调 239 个，下调 367 个。由此可知随着陈化年限的增加，衢陈皮差异代谢物数量整体上增多，表示陈化年限是引起差异代

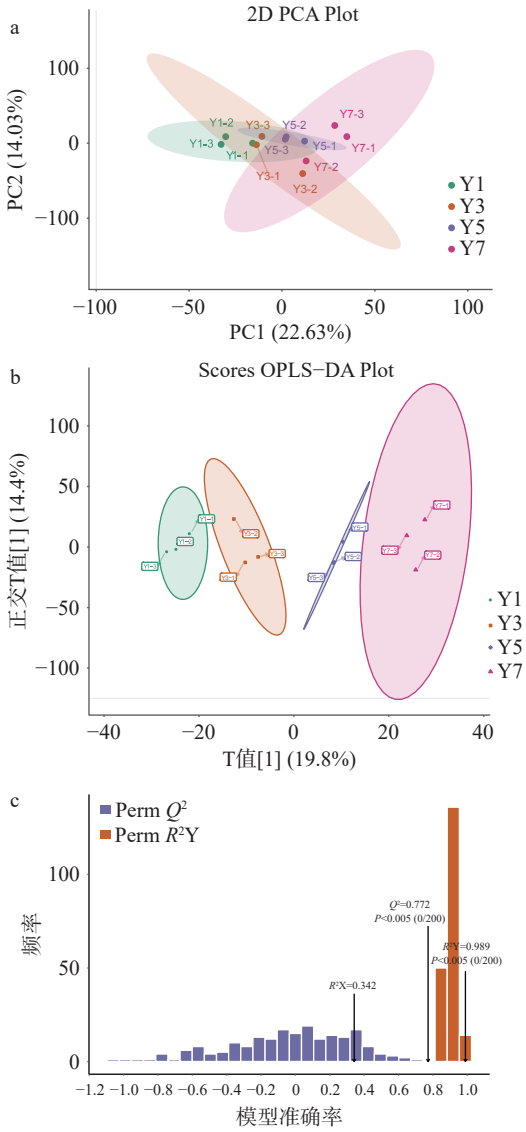


图 3　衢陈皮的 PCA 散点图与 OPLS-DA 分析图

Fig.3　PCA scatterplot and OPLS-DA score chart for Qu Chenpi

注：a：PCA 散点图；b：OPLS-DA 得分图；c：OPLS-DA 分析验证图。

谢积累的重要原因。如图 4d、e 所示，Y3/Y5 比较组中显著差异代谢物 434 个，上调 317 个，下调 117 个；Y5/Y7 比较组中显著差异代谢物 343 个，上调 119 个，下调 224 个。由图 4f 可知，从陈化时长看，陈化了 7 年的衢陈皮差异代谢物明显较陈化 3 年、5 年的差异代谢物多，反映了随着陈化时间的延长，不同年份陈皮差异逐渐增大；从陈化的时段看，陈化第 1~3 年、第 3~5 年两个时段的差异代谢物相较于陈化第 5~7 年更多，表明随着陈化时间延长，陈皮陈化剧烈程度有下降的趋势。

2.5　不同陈化年限衢陈皮显著差异代谢物分类

根据差异代谢物基本母核进行分类，如图 5 所示，Y1/Y3 比较组的 426 个差异代谢物中，占比前三的分别是黄酮类（30.75%），生物碱类（16.43%）和萜类（14.32%）；Y3/Y5 比较组中共有 434 个差异代谢物，其中黄酮类（24.65%），生物碱类（19.59%）和萜类

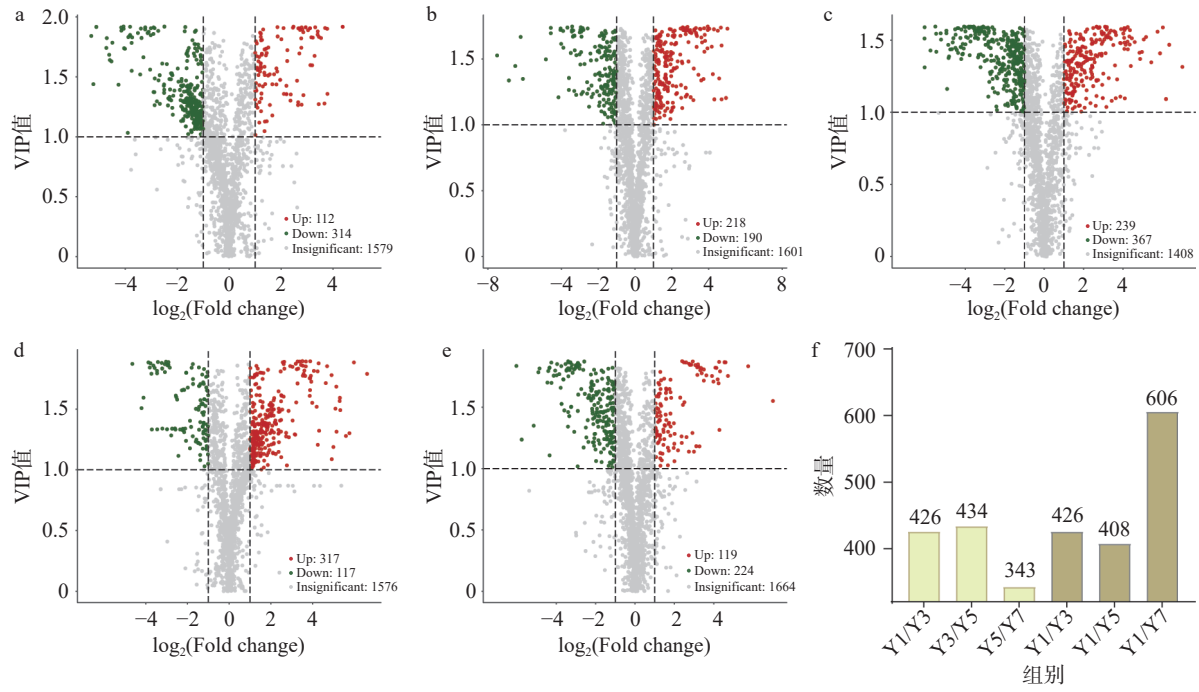


图 4 各组显著差异代谢物火山图

Fig.4 Volcano plots for comparison of each group significant differential metabolites

注: a: Y1/Y3 火山图; b: Y1/Y5 火山图; c: Y1/Y7 火山图; d: Y3/Y5 火山图; e: Y5/Y7 火山图; f: 各组代谢物数量差异柱状图。

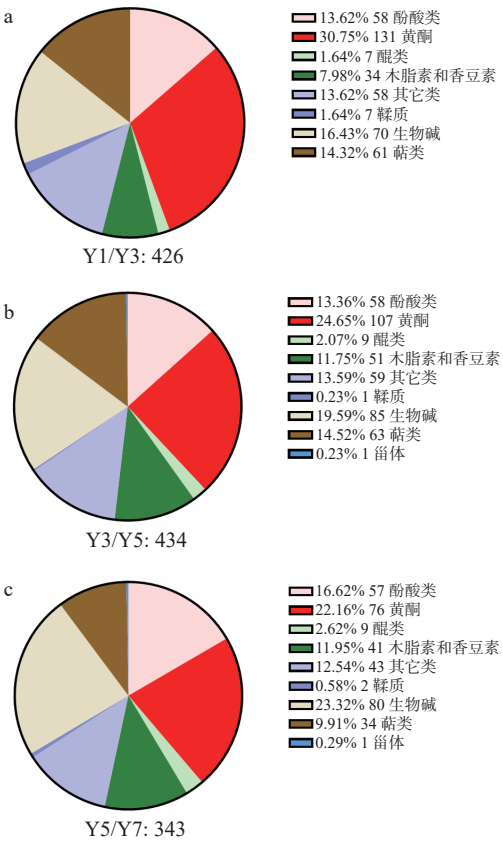


图 5 各组衢陈皮差异代谢物分类

Fig.5 Classification for QU Chenpi differential metabolite of each group

注: a: Y1/Y3 比较组; b: Y3/Y5 比较组; c: Y5/Y7 比较组。

(14.52%)分别占据前三; Y5/Y7 比较组差异代谢物占据前三的分别是生物碱类(23.32%), 黄酮类(22.16%)和酚酸类(16.62%), 初步说明衢陈皮陈化过程中黄酮类、生物碱类是起主要变化的代谢物质种类, 且随着陈化时间的延长, 黄酮类物质种类变化逐渐减少, 而生物碱类物质变化逐渐增多。

2.6 不同陈化年限衢陈皮差异代谢物相关性分析

采用 Pearson 相关计算方法和 Complete 聚类方法分析代谢物间的相关性[27]。选取 280 个共有差异代谢物中 VIP 最大的 10 个, 分析显著差异代谢物之间的相关系数, 差异代谢物相关系数在 0 到+1 之间表示正相关, 用红色表示, 反之则用蓝色表示。相关性 $P>0.05$ 的用“NS”表示。结果如图 6 所示, 在显著代谢物的 45 对相关性关系中, 有 34 对呈现显著相关, 其中显著正相关为 16 对, 显著负相关为 18 对, 相关性不显著的有 11 对; 以 5-羟甲基糠醛为例, 其与 2-哌啶酮、1-O-鼠李糖-3-O-葡萄糖苷-咖啡酰奎宁酸、α-香附酮呈强正相关, 相关性系数在 0.92~1.00 之间, 其与维采宁-3、3-甲基苯甲醛、4-硝基苯酚、6'-羟基-2,2',3',4',5-五甲氧基查耳酮呈现强负相关, 相关系数在−0.71~−0.85 之间, 提示 5-羟甲基糠醛与上述 4 种代谢物可能存在竞争抑制关系。

2.7 显著差异代谢物 KEGG 通路分析

HMDB 数据库是一个包含了人类生物体内代谢产物的综合性数据库, 被广泛应用于代谢组学研究、药物研发和疾病研究[28]。将 Y1/Y3/Y5/Y7 的 280 个显著差异代谢物利用 HDMB 数据库进行比对, 获得 61 个带有 HMDB 编号的显著差异代谢物, 利用 KEGG 数据库对其代谢途径进行富集分析和拓扑分

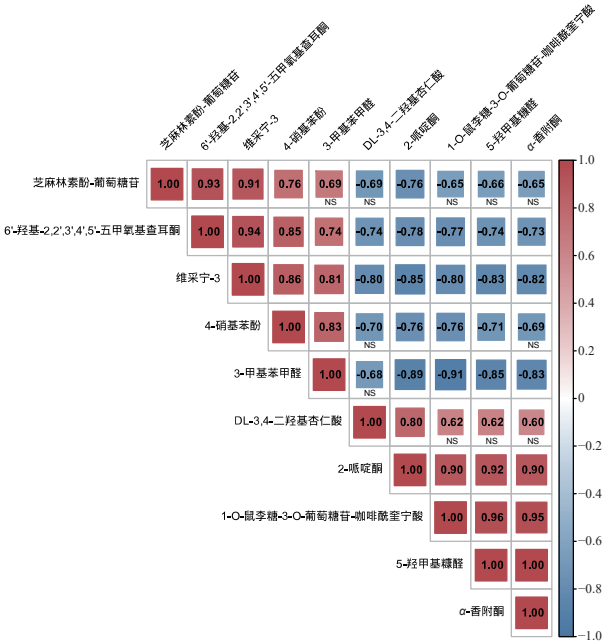


图 6　显著差异代谢物相关系数矩阵热图

Fig.6　Heat map of the matrix of correlation coefficients for significant differential metabolites

析，共有 34 个代谢物能被注释到 23 条 KEGG 数据库现有的代谢通路中，根据代谢物富集个数，将排行前 15 的富集通路绘制气泡图。如图 7 所示，富集代谢物个数最多的是 Monoterpenoid biosynthesis（单萜类生物合成），说明单萜与倍半萜类化合物是 Y1/Y3/Y5/Y7 衢陈皮主要差异代谢物；此外，Tryptophan metabolism（色氨酸代谢）、Flavone and flavonol biosynthesis（黄酮和黄酮醇生物合成）、Anthocyanin biosynthesis（花青素的生物合成）、Tropane, piperidine and pyridine alkaloid（托烷、哌啶和吡啶生物碱的生物合成）对衢陈皮陈化过程中物质代谢影响较大。

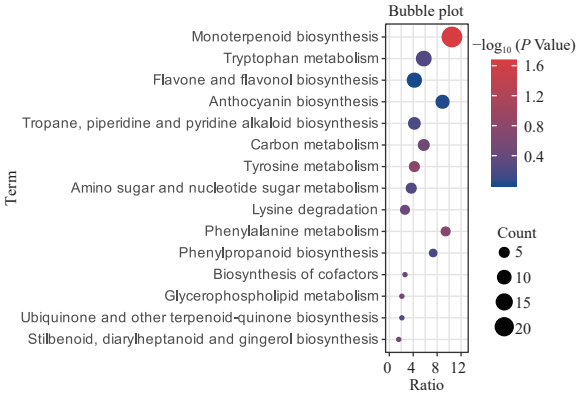


图 7　显著差异代谢物 KEGG 通路气泡图

Fig.7　Bubble map of KEGG pathway enrichment for significant differential metabolites

2.8　显著差异代谢物特性分析

依据代谢物是否具有呈嗅或呈味特性，将 61 个带有 HMDB 编号的显著差异代谢物进行筛选，共获得 13 个有具体气味或滋味的化合物，如表 1 所示，这 13 种代谢物多具有果味、焦糖、香味或其他特殊气味；随陈化时间各代谢物的含量差异如图 8 所示，苯乙醇、5-羟甲基糠醛、间甲苯酚和柚皮素 4 种代谢物含量随陈化时间延长而增加；3-甲基苯甲醛、二氢猕猴桃内酯、香兰素 3 种代谢物含量随陈化时间延长而减少；*α*-紫罗兰酮、*β*-紫罗兰酮、乙基麦芽酚 3 种代谢物呈现先增加后减少的趋势，在陈化第 5 年时含量最高；三乙胺、苯甲醛呈现高年份衢陈皮较低年份含量高的趋势，4-羟基苯甲醛趋势相反。

表 1　具有嗅、味特性的显著差异代谢物

Table 1　Significant differential metabolites with odor or taste effects

序号	HMDB编号	CAS号	英文名称	中文名称	嗅、味特性[28]	
					滋味	气味
1	HMDB0029637	620-23-5	3-Methylbenzaldehyde	3-甲基苯甲醛	甜	果味、樱桃
2	HMDB0032619	98-85-1	1-Phenylethanol	苯乙醇	甜	鲜、栀子
3	HMDB0002670	480-41-1	Naringenin	柚皮素	苦	–
4	HMDB0011718	123-08-0	4-Hydroxybenzaldehyde	4-羟基苯甲醛	甜	坚果、杏仁、香脂
5	HMDB0006115	17901-93-8	Benzaldehyde	苯甲醛	甜、苦	杏仁、焦糖、樱桃
6	HMDB0012308	121-33-5	Vanillin	香兰素	甜	香草、奶油味、巧克力
7	HMDB0002048	108-39-4	m-Cresol	间甲苯酚	–	塑料、药用、酚醛树脂
8	HMDB0032539	121-44-8	Triethylamine	三乙胺	–	氨味、腥
9	HMDB0034355	112616-73-6	5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde	5-羟甲基糠醛	–	霉味、蜡质、焦糖
10	HMDB0036565	79-77-6	beta-Ionone	*β*-紫罗兰酮	–	海藻、橙子、果酱
11	HMDB0035240	17092-92-1	Dihydroactinidiolide	二氢猕猴桃内酯	–	熟杏
12	HMDB0031735	4940-11-8	Ethyl maltol	乙基麦芽酚	甜、苦	焦糖、果酱、草莓
13	HMDB0059883	127-41-3	alpha-Ionone	*α*-紫罗兰酮	甜	木质、果味

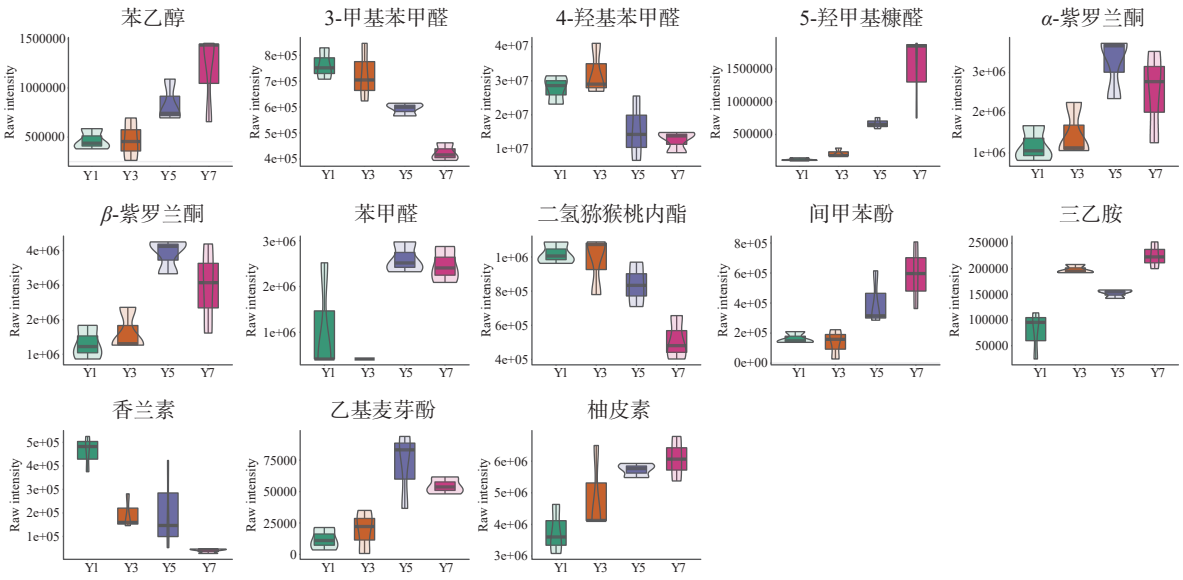


图 8　具有生理效应的显著差异代谢物含量变化

Fig.8　Content change of significant differential metabolites with physiological effects

3　讨论与结论

本研究在衢陈皮样品中共鉴定出 2019 个代谢物，主要包括黄酮类(619 个)、酚酸类(309 个)、生物碱(321 个)和木脂素和香豆素类(192 个)4 大类。高于陈云丽等[11]、颜仁梁等[12]、曹烙文等[29] 检测到的 500~800 种广陈皮化合物，这可能与各自的检测方法、数据库容量大小以及陈皮基原有关。

1~7 年衢陈皮陈化期间，陈化时间不同的衢陈皮代谢物有较大差异，随着陈化时间的增加，衢陈皮差异代谢物的数量总体趋于增多。另外，本文研究结果表明，与陈化 1 年组比较，陈化 5 年和陈化 7 年组差异成分较多，说明衢陈皮在陈化 5~7 年间化学成分有一个相对较多的顶峰阶段，这与颜仁梁等[12] 认为的广陈皮陈化顶峰在 3~5 年间的结果有所不同。推测可能与两地的陈化环境以及陈皮基原不同有关，广东地区温、湿度较高，陈化速率相对较快，而衢州地区温、湿度较低，陈化速率相对较慢[30−31]。

在差异代谢物涉及的通路方面，发现主要涉及单萜类生物合成、色氨酸代谢、黄酮和黄酮醇生物合成等 23 条代谢通路。对 61 个 HMDB 数据库收录的共有差异代谢物进行分析，发现 3-甲基苯甲醛、5-羟甲基糠醛、柚皮素等 13 个差异代谢物具有明显的嗅、味特性，其中有 7 个代谢物含量与陈化时间呈逐年递增或者递减关系，其余 6 个在陈化中段呈上下波动，这可能与取样时的样本量大小不均有关。衢陈皮陈化后其果皮颜色、气味及滋味发生明显改变。果皮颜色逐渐由橙黄转为黑褐色，主要与美拉德褐变反应有关，5-羟甲基糠醛含量显著增加可作为此反应发生的指标性成分[32−34]。结合本研究中 5-羟甲基糠醛随陈化时间增加而逐渐升高，推测 5-羟甲基糠醛是衢陈皮陈化后果皮颜色转黑的主要物质基础。滋味方面，结合测定结果提示柚皮素等苦味物质含量增加与 3-甲基苯甲醛、香兰素及 4-羟基苯甲醛等甜味物质含量降低，可能是衢陈皮陈化后滋味变苦的主要物质基础[35−37]。气味方面，5-羟甲基糠醛、乙基麦芽酚、苯甲醛等呈现焦糖味、霉味，二氢猕猴桃内酯、β-紫罗兰酮、α-紫罗兰酮、苯甲醛呈现果味，1~3 年份衢陈皮中，除二氢猕猴桃内酯外，其余 3 种代谢物呈现较低的水平，而在 5~7 年份中含量显著升高。高年份衢陈皮的果味逐渐退却，可能与上述 4 种代谢物质的含量变化有关。综合以上结果，推测以上 13 种代谢物的含量变化是导致衢陈皮陈化前后色、香、味变化的主要物质基础。

本研究也存在一定的局限性，由于衢州地区陈皮产业刚刚起步，最高陈化年限的衢陈皮样品仅为 7 年，随着陈化年限再延长，差异代谢物是否会有新的变化，需要更深入的研究，且本文样品来源于同一家主体，该主体是否能代表整个衢州陈皮有待商榷。

综上所述，本研究通过广泛靶向代谢组学分析，深入探究了陈化 1、3、5、7 年衢陈皮代谢物之间的差异，这些差异化的代谢物通过各自嗅、味特性，使得不同年份的衢陈皮在滋味和气味上存在多样性，初步揭示出衢陈皮陈化后色、香、味变化的主要物质基础，这为今后深入研究如何通过改进陈化工艺来降低衢陈皮苦味，增加回甘味提供了重要线索和基础。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] 中国药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医学科学出版社, 2020: 199−200. [Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (Volume I)[M]. Beijing: China Medical Science Press, 2020: 199−200.]

［2］ FU Yanjiao, WANG Chao, GAO Zhipeng, et al. Microbes: Drivers of Chenpi manufacturing, biotransformation, and physiological effects[J]. Food Chemistry, 2025, 464: 141631.
［3］ YUAN Jiahao, WU Daren, LIU Jiang, et al. Identification of bioactive compounds from *Citri Reticulatae Pericarpium* and evaluation of their uric acid-lowering activity[J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2025, 80(2): 97.
［4］ 盛永成, 唐飞, 王晶, 等. 不同杂柑皮与多种陈皮挥发油对比分析研究[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2020, 22(4): 1199−1206. ［SHENG Yongcheng, TANG Fei, WANG Jing, et al. Comparative study on volatile oil of different hybrid *Citrus* peel and various Chenpi[J]. Modernization of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica-World Science and Technology, 2020, 22(4): 1199−1206.］
［5］ 罗春花, 莫斯锐, 黄杰连, 等. 陈皮的药理作用及产品开发研究进展[J]. 亚太传统医药, 2023, 19(9): 229−234. ［LUO Chunhua, MO Sirui, HUANG Jielian, et al. Review on pharmacological effect and product development of *Pericarpium Citri Reticultae*[J]. Asia-Pacific Traditional Medicine, 2023, 19(9): 229−234.］
［6］ 任欣荣. 柑橘皮中类黄酮的提取、改性及其在茶饮料中的应用[D]. 南昌: 南昌大学, 2024. ［REN X R. Extraction and modification of flavonoids from *Citrus* peel and their application in tea beverage[D]. Nanchang: Nanchang University, 2024.］
［7］ 童雨标, 李瑜强, 何刚国. 衢州陈皮产业发展现状及转型对策分析[J]. 上海农业科技, 2024(6): 14−16,23. ［TONG Y B, LI Y Q, HE G G. Analysis of the current development situation and transformation countermeasures of the Qu Chenpi[J]. Shanghai Agricultural Science and Technology, 2024(6): 14−16,23.］
［8］ 周炫辰, 朱卫东, 陈海敏, 等. 衢州陈皮本草考证[J]. 现代食品, 2024, 30(24): 86−88. ［ZHOU Xuanchen, ZHU Weidong, CHEN Haimin, et al. Textual research on tangerine peel Materia Medica in Quzhou[J]. Modern Food, 2024, 30(24): 86−88.］
［9］ 杨于昕. 基于乡村振兴政策的新会陈皮产业发展路径研究[J]. 广东经济, 2024(13): 24−27. ［YANG Y X. Research on the development path of Xinhui Chenpi industry based on rural revitalization policy[J]. Guangdong Economy, 2024(13): 24−27.］
［10］ 王佳俊, 舒佳宾, 余文慧, 等. 衢六味的药理作用研究进展[J]. 农业与技术, 2024, 44(15): 17−19. ［WANG J J, SHU J B, YU W H, et al. The progress in pharmacological action research of Qu Liuwei[J]. Agriculture and Technology, 2024, 44(15): 17−19.］
［11］ 陈云丽, 颜仁梁, 卢雪花, 等. 基于广泛靶向代谢组学技术分析陈化 7 至 11 年广陈皮化学成分的差异[J]. 食品工业科技, 2023, 44(21): 1−9. ［CHEN Yunli, YAN Renliang, LU Xuehua, et al. Analysis of chemical composition differences of *Pericarpium Citri Reticulatae* 'Chachi' with storage from 7 to 11 years by widely-targeted metabolomics technology[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(21): 1−9.］
［12］ 颜仁梁, 梁永枢, 沈小钟. 基于 UPLC-MS/MS 广靶代谢组学技术分析不同陈化年限广陈皮化学成分的差异[J]. 广东药科大学学报, 2022(6): 106−114. ［YAN Renliang, LIANG Yongshu, SHEN Xiaozhong. Difference of compounds in *Citri Reticulatae Pericarpium* "Chachi" under different aging years analyzed by metabonomics technology based on UPLC-MS/MS[J]. Journal of Guangdong Pharmaceutical University, 2022(6): 106−114.］
［13］ YANG Mei, JIANG Zongde, WEN Mingchun, et al. Chemical variation of Chenpi (*Citrus* peels) and corresponding correlated bioactive compounds by LC-MS metabolomics and multibioassay analysis[J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 825381.
［14］ 张鑫, 刘素娟, 王智磊, 等. 模拟加速试验研究陈皮挥发性成分与黄酮类成分动态变化规律[J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(11): 1752−1757. ［ZHANG Xin, LIU Sujuan, WANG Zhilei, et al. Dynamic variations of volatiles and flavonoids in *Citrus* peel during storage by simulated accelerated test[J]. Natural Product Research and Development, 2016, 28(11): 1752−1757.］
［15］ MAO Junran, MA Hongyan, ZHOU Jinsong, et al. Quality evaluation of *Citri Reticulatae Pericarpium* by supercritical fluid chromatography with chemical pattern recognition[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2025, 262: 116902.
［16］ WANG Xinyu, YI Zirong, ZHANG Yiming, et al. Identification and therapeutic potential of polymethoxylated flavones in *Citri Reticulatae Pericarpium* for Alzheimer's disease: Targeting neuroinflammation[J]. Molecules, 2025, 30(4): 771.
［17］ MA Shuangshuang, KANG Lingtao, GAO Zhipeng, et al. Hepatoprotective effects of *Citri Reticulatae Pericarpium* and *Chaenomelese speciosa* (Sweet) Nakai extracts in alcohol-related liver injury: Modulation of oxidative stress, lipid metabolism, and gut microbiota[J]. Antioxidants, 2025, 14(3): 343.
［18］ JU Ying, QI Liangliang, HU Yongqiang, et al. Effects of graded levels *Citri Reticulatae Pericarpium* (Chenpi) on growth performance, serum biochemical indices, meat quality, and caecal microbiota and metabolite in yellow-feathered broilers[J]. Animal Science Journal, 2025, 96(1): e70025.
［19］ JIA Jia, CUI Enzhong, LI Si, et al. An exploratory study on the molecular targets and interaction mechanisms of *Citri Reticulatae Pericarpium* (CRP) in the treatment of chronic obstructive pulmonary disease (COPD) based on GEO combined with bioinformatics[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2025, 53(5): 100516.
［20］ FU Manqin, WANG Yuehan, ZHU Xiaoting, et al. Metabolomics reveal changes of flavonoids during processing of "nine-processed" tangerine peel (Jiuzhi Chenpi)[J]. LWT, 2024, 214: 117132.
［21］ WANG Xue, SU Zhipeng, LI Xiang, et al. Targeted/untargeted metabolomics and antioxidant properties distinguish *Citrus reticulata* 'Chachi' from *Citrus reticulata* Blanco[J]. Food Chemistry, 2025, 462: 140806.
［22］ 胡媛, 吴蓓, 易达, 等. 基于广泛靶向代谢组学技术与高通量测序技术探究广陈皮陈化机制[J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(4): 553−562. ［HU Yuan, WU Bei, YI Da, et al. Integration of high throughput sequencing and widely targeted metabolomics reveals the aging mechanism of *Pericarpium Citri Reticulatae* 'Chachiensis'[J]. Natural Product Research and Development, 2022, 34(4): 553−562.］
［23］ 黄晓媛, 李焱鑫, 董浩, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 法分析陈皮中的化学成分[J]. 中国调味品, 2024, 49(4): 166−172. ［HUANG Xiaoyuan, LI Yanxin, DONG Hao, et al. Analysis of chemical components of *Citri Reticulatae Pericarpium* based on UPLC-Q-TOF-MS[J]. China Condiment, 2024, 49(4): 166−172.］
［24］ KANEHISA M, GOTO S. KEGG: Kyoto encyclopedia of genes and genomes[J]. Nucleic Acids Research, 2000, 28(1): 27−30.
［25］ WORLEY B, POWERS R. PCA as a practical indicator of OPLS-DA model reliability[J]. Current Metabolomics, 2016, 4(2): 97−103.

[26] WESTERHUIS J A, van VELZEN E J J, HOEFSLOOT H C J, et al. Multivariate paired data analysis: Multilevel PLSDA versus OPLSDA[J]. Metabolomics, 2010, 6(1): 119−128.
[27] SINGH K P, SAXENA A. Seasonal variations and correlation analysis of water quality parameters in the Chambal River, Rajasthan, India[J]. Water Environment Research, 2025, 97(2): e70035.
[28] WISHART D S, GUO A C, OLER E, et al. HMDB 5.0: The human metabolome database for 2022[J]. Nucleic Acids Research, 2022, 50(D1): D622−D631.
[29] 曹烙文, 李华, 黄豆, 等. HS/SPME-GC×GC-TOFMS 结合化学计量学方法鉴别分析新会陈皮[J]. 沈阳农业大学学报, 2021, 52(1): 49−61. [CAO Luowen, LI Hua, HUANG Dou, et al. HS/SPME-GC×GC-TOFMS combined with chemometric methods for differentiation of Xinhui *Citri Reticulatae Pericarpium*[J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 2021, 52(1): 49−61.]
[30] 王梦倩, 盛玉泊, 范怡航, 等. 不同仓储条件下普洱茶关键成分分析及品质评价[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(16): 35−43. [WANG Mengqian, SHENG Yubo, FAN Yihang, et al. Key components and quality evaluation of Pu-erh tea with different storage conditions[J]. Food Research and Development, 2022, 43(16): 35−43.]
[31] 何天行, 苟海英, 王彬, 等. 基于广泛靶向代谢组学与高通量测序技术研究广陈皮原位仓储的陈化机制[J]. 食品科学, 2025, 46(16): 33−43. [HE Tianxing, GOU Haiying, WANG Bin, et al. Aging mechanism of *Pericarpium Citri Reticulatae* 'Chachiensis' during *in situ* storage based on widely targeted metabolomics and high-throughput sequencing[J]. Food Science, 2025, 46(16): 33−43.]
[32] 王光宁, 何瑞瑜, 陈天娇, 等. 广陈皮的外观颜色客观量化及其陈化年份判别模型的建立[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(22): 22−27. [WANG Guangning, HE Ruiyu, CHEN Tianjiao, et al. Objective quantification of appearance color and construction of aging year discrimination model of *Citri Reticulatae Pericarpium*[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2018, 24(22): 22−27.]
[33] YU Xin, SUN Shuang, GUO Yuyan, et al. *Citri Reticulatae Pericarpium* (Chenpi): Botany, ethnopharmacology, phytochemistry, and pharmacology of a frequently used traditional Chinese medicine[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2018, 220: 265−282.
[34] 王光宁. 基于化学组分分析广陈皮陈化变化及褐变反应研究[D]. 广州: 广州中医药大学, 2021. [WANG Guangning. Study on aging change and browning reaction of Guang *Citri Reticulatae Pericarpium* based on chemical components analysis[D]. Guangzhou: Guangzhou University of Chinese Medicine, 2021.]
[35] 邓海丹, 单保军, 黄家瑛, 等. 不同陈化时间陈皮茶的品质比较分析[J]. 现代食品科技, 2023, 39(10): 263−270. [DENG Haidan, SHAN Baojun, HUANG Jiaying, et al. The quality of tangerine peel tea with different aging time was compared and analyzed[J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(10): 263−270.]
[36] 代琪, 罗文凯, 叶俏波, 等. 微生物作用下陈皮陈化前后化学成分及药理作用研究进展[J]. 亚太传统医药, 2024, 20(10): 250−255. [DAI Qi, LUO Wenkai, YE Qiaobo, et al. Research progress on changes in chemical composition and pharmacological effects of tangerine peel during microbial fermentation[J]. Asia-Pacific Traditional Medicine, 2024, 20(10): 250−255.]
[37] 刘瑞婷. 广陈皮陈化过程真菌变化和黄酮类物质变化及相关性研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2023. [LIU Ruiting. Study on fungal changes and flavonoids changes during storage of *Pericarpium Citri Reticulatae* Chachiensis and the correlation[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2023.]