

DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.027716

引用格式: 李晨, 张秀玲, 李凤凤, 等. 五种小浆果抗氧化活性和相关营养物质的测定及主成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(14): 226-234. LI Chen, ZHANG Xiuling, LI Fengfeng, et al. Determination of antioxidant activity, nutrients and quality evaluation using principal component analysis of five kinds of small berries[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(14): 226-234.

五种小浆果抗氧化活性和相关营养物质的测定及主成分分析

李晨, 张秀玲*, 李凤凤, 汲润, 张文涛

(东北农业大学 食品学院, 黑龙江 哈尔滨, 150030)

摘要 为研究不同小浆果在抗氧化活性及相关营养物质上的品质差异,以黑龙江省5种常见的具有良好抗氧化活性的小浆果为研究对象,以蛋白质、可溶性糖、总酸、抗坏血酸、花色苷、总黄酮、总多酚含量和体外抗氧化活性为评价指标,对不同浆果的抗氧化活性和相关营养物质进行比较分析,并通过主成分分析建立浆果品质评价模型。主成分分析结果表明,共提取出3个主成分,累计方差贡献率达87.535%。蓝靛果、黑加仑和蓝莓的花色苷、总黄酮、总多酚等营养物质含量优于其他浆果品种。蓝靛果和树莓的体外抗氧化活性更强。黑加仑的总酸含量明显高于其他浆果。主成分综合得分排序为蓝靛果、黑加仑、蓝莓、红豆越橘、树莓。其中蓝靛果的体外抗氧化活性相对最强,花色苷、总黄酮和总多酚3种活性成分含量相对最高。

关键词 小浆果;理化特性;花色苷;抗氧化;主成分分析

浆果风味独特、色泽鲜艳、营养丰富、药用价值高,同时浆果中富含花青素、抗坏血酸等多种抗氧化物质,有较强的抗氧化、清除自由基等功能。黑龙江省内林区野生小浆果资源丰富,能加工和鲜食的野生浆果有10科13属27种^[1]。其中蓝靛果、蓝莓、黑加仑、红豆越橘和树莓种植面积更广,开发潜力更大。研究表明,蓝靛果果实营养丰富,含有多多种矿物质元素、氨基酸、蛋白质、糖类、有机酸、花色苷、多酚和类黄酮等活性物质,具有抗氧化、抗炎、抗菌、抗癌、降血糖和降血脂等功效^[2-3];蓝莓果实具有含量丰富的多糖、维生素、矿物质及花青素、多酚和黄酮类化合物,在抗氧化、抗癌、抗衰老、抗心血管疾病以及增强人体免疫力、防止脑神经老化等方面功效显著,在食品、化妆品和药品领域应用前景广阔^[4-5];黑加仑果实含有多多种氨基酸、矿物质和维生素,具有降血脂、降血压、抗衰老、保肝、提高机体免疫力等功能^[5-6];红豆越橘别名红果、红豆、牙疙瘩,富含黄酮、多酚、花青素等功能性成分,具有抗氧化、抗衰老、抗炎、抗癌、抗菌、防微波、防辐射、改善视力等多种功效^[7];树莓含有大量的氨基酸、维生素、矿物质元素、鞣花酸、黄酮类等营养物质,尤其是超氧化物歧化酶的含量居于各类水果之首,红树莓被誉为预防癌症的“红宝石”^[8-9]。5种小浆果都具有良好的抗

氧化性能,于人体健康十分有益。

故此,本研究选择了黑龙江省5种常见的具有良好抗氧化活性的小浆果(蓝靛果、蓝莓、黑加仑、红豆越橘、树莓)为研究对象,比较不同品种小浆果在蛋白质、可溶性糖、总酸、抗坏血酸、花色苷、总黄酮、总多酚含量和体外抗氧化活性指标上的差异,主要侧重于对抗氧化能力的分析比较。采用主成分分析的方法将多个指标转换为综合指标,简化评价过程,进行综合分析。以期为这些小浆果的研究与开发提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蓝靛果采摘于大兴安岭地区呼玛县农业科技产业园区,品种为“蓓蕾”。蓝莓采摘于小兴安岭伊春地区野生鲜果。树莓采摘于尚志市城西村野生鲜果。黑加仑、红豆越橘采摘于大兴安岭地区野生鲜果。所有品种的小浆果均在果实九成成熟时采摘,分装于保鲜盒内带回实验室用于各试验指标测定。

福林-酚试剂、没食子酸标准品(色谱纯)、芦丁标准品(色谱纯)、DPPH、ABTS,美国Sigma公司;菲罗嗪一钠盐、2,4,6-三吡啶基三嗪,上海源叶生物科技有限公司;牛血清蛋白,北京Solarbio公司;其他试

第一作者: 硕士研究生(张秀玲教授为通信作者, E-mail: 1457945201@qq.com)

基金项目 “十三五”国家重点研发计划: 东北森林区主要浆果资源生态开发利用技术研发与示范(2016YFC500304); 东北农业大学双一流学科团队《特色果蔬的贮藏加工与示范》资金

收稿日期: 2021-04-17 改回日期: 2021-08-11

剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

PHS-3C 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司; DHP-9162 型电热恒温培养箱、HWS-24 型电热恒温水浴锅,上海一恒科技有限公司; JA1003 型电子天平,上海舜宇恒天科学仪器有限公司; JE1002 型电子天平,上海浦春计量仪器有限公司; 79-1 磁力加热搅拌器,金坛市双捷实验仪器厂; SpectraMax i3x 多功能酶标仪,美谷分子仪器上海有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 理化指标测定

蛋白质含量的测定采用曹建康等^[10]的考马斯亮蓝法;可溶性糖含量的测定采用曹建康等^[10]的苯酚-硫酸法;总酸含量的测定参考 GB/T 12456—2008 食品中总酸的测定的 pH 电位法。抗坏血酸含量的测定采用分光光度计法^[10]。

1.3.2 花色苷、总黄酮、总多酚含量的测定

提取液的制备:称取适量浆果,按料液比 1:30 加入体积分数 70% 的无水乙醇,超声提取 30 min 后抽滤,滤液于 4 °C 保存备用。

花色苷含量的测定采用 pH 示差法^[11-12]。取 2 mL 提取液分别用 pH 1.0 缓冲液和 pH 4.5 缓冲液定容到 50 mL,30 °C 水浴平衡 60 min 后,分别在 520 nm 及 700 nm 处测定吸光度。花青素含量计算如公式 (1) 所示:

$$\text{花色苷含量}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{A \times M \times K \times V}{E \times m} \quad (1)$$

式中: A ($A_{520} - A_{700}$)_{pH1.0} - ($A_{520} - A_{700}$)_{pH4.5}; M , 矢车菊-3-葡萄糖苷的摩尔质量 449.2 g/mol; K , 稀释倍数; V , 提取溶剂的体积, mL; E , 矢车菊-3-葡萄糖苷的摩尔消光系数 26 900 L/(mol · cm); m , 称取的蓝靛果质量 g。

总黄酮含量的测定采用硝酸铝显色法^[13]。取样品提取液 1 mL,加 5 mL 蒸馏水,1 mL 50 g/L 亚硝酸钠水溶液,振荡摇匀后静置 6 min,加入 1 mL 100 g/L 硝酸铝水溶液,振荡摇匀后静置 6 min,加 10 mL 100 g/L 氢氧化钠水溶液,振荡摇匀后充分反应 15 min,吸光度设为 510 nm,以芦丁作为标品重复上述实验,绘制标准曲线,得到线性回归方程为 $y = 0.763x + 0.03$ ($R^2 = 0.993$)。按照公式 (2) 计算总黄酮含量:

$$\text{总黄酮含量}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{P \times V \times N}{M} \quad (2)$$

式中: P , 由标准方程计算出的提取液总黄酮的质量浓度, mg/mL; V , 提取液总体积, mL; N , 稀释倍数; M ,

样品质量 g。

总多酚含量的测定采用福林-酚比色法^[13]。取样品提取液 1 mL,加 5 mL 蒸馏水,1 mL 福林-酚试剂,混匀后加 3 mL 75 g/L 碳酸钠溶液,振荡摇匀后于 75 °C 水浴避光反应 30 min,以没食子酸为标品重复上述步骤,在 765 nm 下测定吸光度值。绘制标准曲线,得到线性回归方程为 $y = 5.3929x + 0.0486$ ($R^2 = 0.993$)。按照公式 (3) 计算总多酚含量:

$$\text{总多酚含量}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{P \times V \times N}{M} \quad (3)$$

式中: P , 由标准方程计算出的提取液总多酚的质量浓度, mg/mL; V , 提取液总体积, mL; N , 稀释倍数; M , 样品质量 g。

1.3.3 体外抗氧化活性

1.3.3.1 ABTS 阳离子自由基清除率

参照了 EREL^[14] 和 GARZÓN 等^[15] 的方法并做适当修改。将 50 mL 75 mmol/L, pH 7.4 的磷酸盐缓冲液, 1.2 mg ABTS 和 0.1 g 二氧化锰混合反应 10 min 后过滤取上清液,用磷酸盐缓冲液稀释至 734 nm 下吸光度为 (0.700 ± 0.020), 即为 ABTS 测定液。将 20 μL 浆果提取液与 200 μL ABTS 测定液混合均匀,用蒸馏水作空白,反应 5 min 后测定 734 nm 处的吸光值,用于比较 5 种浆果对 ABTS 阳离子自由基的清除能力,为了观察 5 种浆果对 ABTS 阳离子自由基清除能力的动力学变化,本试验在反应 5、10、20、30、60、120 min 时均于 734 nm 处测定吸光度值,每 1 个样品做 3 次平行试验,ABTS 阳离子自由基清除率计算如公式 (4) 所示:

$$\text{ABTS 阳离子自由基清除率}/\% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (4)$$

式中: A_0 , 空白溶液的吸光度值; A_1 , 样品溶液的吸光度值。

1.3.3.2 DPPH 自由基清除率

参照 LI 等^[16] 和 ZIMMER 等^[17] 的方法并做适当修改。取 2 mL 0.1 mmol/L DPPH 溶液加 2 mL 浆果提取液,以无水乙醇代替样品液做空白对照,另一组样品液中不添加 DPPH 溶液,用等量无水乙醇替代,避光反应 30 min 后,于 517 nm 下测定吸光度值,用于比较 5 种浆果对 DPPH 自由基的清除能力,为了观察 5 种浆果对 DPPH 自由基清除能力的动力学变化,本试验分别在反应 5、10、20、30、60、120 min 时于 517 nm 下测定吸光度值, DPPH 自由基清除率计算如公式 (5) 所示:

$$\text{DPPH 自由基清除率}/\% = (1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}) \times 100 \quad (5)$$

式中: A_0 乙醇空白对照溶液的吸光度值; A_1 样品溶液的吸光度值; A_2 不添加 DPPH 溶液的样品的吸光度值。

1.3.3.3 羟自由基清除率

参照了 WANG 等^[18]的方法并做适当修改。取 100 μL 1.5 mmol/L 硫酸亚铁溶液加 70 μL 6 mmol/L 过氧化氢, 100 μL 浆果提取液静置 10 min 后加 30 μL 20 mmol/L 水杨酸溶液, 摇匀, 另一组不加水杨酸溶液, 以乙醇溶液代替样品液作空白对照, 在 37 $^{\circ}\text{C}$ 下静置 30 min 于 510 nm 处测定吸光度值, 用于比较 5 种浆果对羟自由基的清除能力, 为了观察 5 种浆果对羟自由基清除能力的动力学变化, 本试验分别在反应 5、10、20、30、60、90、120 min 时均于 510 nm 处测定吸光度值, 每个样品做 3 次平行试验, 羟自由基清除率计算如公式 (6) 所示:

$$\text{羟自由基清除率}/\% = (1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}) \times 100 \quad (6)$$

式中: A_0 空白溶液的吸光度值; A_1 样品溶液的吸光度值; A_2 不添加水杨酸的样品的吸光度值。

1.3.3.4 FRAP 法

参照 BENZIE 等^[19]和 AMAMCHARLA 等^[20]的方法并做适当修改。在酶标板中加入 10 μL 的浆果提取液和 300 μL 的 FRAP 试剂, 蒸馏水作空白, 浓度为 800、400、200、100、50 $\mu\text{mol/L}$ 的硫酸亚铁溶液作为标准液, 在 37 $^{\circ}\text{C}$ 下孵育 5 min, 测定 593 nm 处的吸光度, 用于比较 5 种浆果的体外抗氧化能力, 为了观察 5 种浆果体外抗氧化能力的动力学变化, 本试验在反应 2 h 内 (5、10、20、30、60、90、120 min) 连续测定样品液在 593 nm 处的吸光度值, 每个样做 3 次平行试验。绘制出标准曲线, 以样品液的吸光度对照标准曲线得到样品液相当于硫酸亚铁浓度值, 即为

表 1 五种浆果的理化特性

Table 1 Physical and chemical properties of five berries

指标	蓝莓	树莓	红豆越橘	黑加仑	蓝靛果
蛋白质含量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.26 \pm 0.008 ^b	0.09 \pm 0.007 ^c	0.22 \pm 0.004 ^c	0.19 \pm 0.003 ^d	0.38 \pm 0.006 ^a
可溶性糖含量/%	5.13 \pm 0.49 ^{ab}	4.44 \pm 0.18 ^c	4.09 \pm 0.47 ^c	4.56 \pm 0.075 ^{bc}	5.68 \pm 0.28 ^a
总酸含量/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	32.24 \pm 0.16 ^d	21.00 \pm 0.14 ^c	43.49 \pm 1.11 ^b	57.34 \pm 1.22 ^a	39.76 \pm 0.65 ^c
抗坏血酸含量/[$\text{mg} \cdot (100\text{g})^{-1}$]	159.20 \pm 2.65 ^c	65.53 \pm 3.49 ^c	104.00 \pm 0.99 ^d	322.00 \pm 2.31 ^b	647.30 \pm 2.73 ^a

注: 同行肩标小写字母不同表示各测定指标间差异显著 ($P < 0.05$) (下同)

2.2 五种浆果的花色苷、总黄酮、总多酚含量

花色苷、多酚和黄酮类物质是浆果中非常重要的活性物质, 对浆果的营养价值及功能效用都有着很大影

响。由表 2 可知, 各浆果的功效成分含量之间存在一定的差异, 其中蓝靛果的花色苷含量 (3.04 mg/g)、总多酚含量 (8.65 mg/g)、总黄酮含量 (5.02 mg/g) 均显著高于其

1.3.3.5 螯合铁离子能力

参照 GUO 等^[21]的方法并做适当修改。取 1 mL 浆果提取液加 3.7 mL 无水乙醇和 0.1 mL 2 mmol/L 的硫酸亚铁溶液混合后静置 1 h, 加 0.2 mL 5 mmol/L 菲洛嗪溶液, 以无水乙醇作空白, 反应 10 min 后, 于 562 nm 处测定吸光值, 用于比较 5 种浆果螯合铁离子能力, 为了观察 5 种浆果螯合铁离子能力的动力学变化, 本试验在反应 2 h 内 (10、15、20、40、120 min) 连续测定样品液在 562 nm 处的吸光度值, 每个样品做 3 次平行试验, 螯合能力计算如公式 (7) 所示:

$$\text{螯合作用}/\% = (1 - \frac{A_1}{A_0}) \times 100 \quad (7)$$

式中: A_0 空白溶液的吸光度值; A_1 样品溶液的吸光度值。

1.4 数据统计与分析

实验数据均以平均值 \pm 标准方差表示, 用 SPSS 20.0 软件中单因素方差分析对数据进行 Duncan 检验, $P < 0.05$ 表示差异显著。用 Origin 8.5 软件绘图。为消除各个指标单位、度量的差异, 对所有指标数据进行标准化处理, 再采用 SPSS 20.0 软件进行数据相关性分析和主成分分析。

2 结果与分析

2.1 五种浆果的理化指标

表 1 表明, 不同品种浆果间基本营养成分存在一定差异。5 种浆果蛋白质含量差异显著 ($P < 0.05$), 排序依次为蓝靛果、蓝莓、红豆越橘、黑加仑、树莓。糖酸含量直接影响浆果的口味, 是划分浆果属于鲜食还是加工品种的重要指标, 5 种浆果可溶性糖含量为 4.09% ~ 5.68%, 总酸含量为 21.00 ~ 57.34 g/kg 。抗坏血酸间含量差异显著 ($P < 0.05$), 其中蓝靛果抗坏血酸含量最高为 647.3 $\text{mg}/100\text{g}$, 是其他 4 种浆果的 2 ~ 10 倍。

他4种的浆果($P < 0.05$) 是其他4种浆果1~13.8倍。5种浆果花色苷含量为0.22~3.04 mg/g,总多酚含量为3.33~8.65 mg/g,总黄酮含量为1.22~5.02 mg/g,其中

树莓总多酚和总黄酮含量最低。综合各营养指标得出,蓝靛果功效活性成分含量丰富,可以用于各类产品加工及活性成分提取。

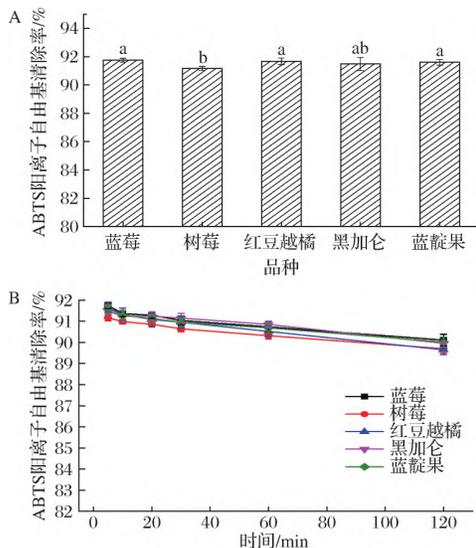
表2 五种浆果功效成分含量

Table 2 Contents of functional components of five berries

指标	蓝莓	树莓	红豆越橘	黑加仑	蓝靛果
花色苷含量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.70 ± 0.029^c	0.24 ± 0.032^d	0.22 ± 0.057^d	1.46 ± 0.055^b	3.04 ± 0.025^a
总多酚含量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	6.84 ± 0.15^c	3.33 ± 0.11^e	6.32 ± 0.15^d	8.12 ± 0.44^b	8.65 ± 0.33^a
总黄酮含量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	3.91 ± 0.16^c	1.22 ± 0.79^e	4.72 ± 0.12^b	2.37 ± 0.18^d	5.02 ± 0.02^a

2.3 五种浆果的体外抗氧化活性

研究表明,浆果中含有多种生物活性物质,具有较高的体外抗氧化活性^[2-9]。本研究采用5种体外抗氧化测定方法来比较不同品种浆果的抗氧化活性。如图1所示,图1-A为反应5 min时5种浆果ABTS阳离子自由基清除率的比较,其中蓝莓的ABTS阳离子自由基清除率最高,为 $(91.74 \pm 0.13)\%$;红豆越橘和蓝靛果次之,彼此间差异不显著($P > 0.05$);树莓最低,为 $(91.16 \pm 0.15)\%$ 。由图1-B可知,5种浆果ABTS阳离子自由基清除率随时间变化不大,反应2 h后,蓝莓ABTS阳离子自由基清除率由初始的 $(91.74 \pm 0.13)\%$ 下降至 $(90.11 \pm 0.37)\%$ 。不同浆果的下降幅度不同,红豆越橘由初始的 $(91.67 \pm 0.23)\%$ 下降至 $(89.65 \pm 0.53)\%$ 。这主要是因为浆果中具有较多的抗氧化活性的物质,不同种类的抗氧化物质与ABTS阳离子自由基反应时具有不同的动力学行为。



A-5种浆果ABTS阳离子自由基清除率的比较;

B-5种浆果ABTS阳离子自由基清除率的变化

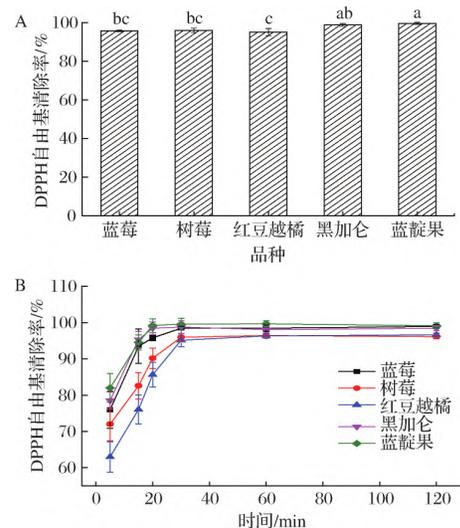
图1 五种浆果ABTS阳离子自由基清除率的比较及变化情况

Fig. 1 Comparison of ABTS free radical scavenging

rate of five berries and changes

注:小写字母不同表示各测定指标间差异显著($P < 0.05$) (下同)

图2-A为反应30 min时5种浆果对DPPH自由基清除能力的比较,由图2-A可知,蓝靛果对DPPH自由基的清除率最高,红豆越橘最低,5种浆果对DPPH自由基的清除率为95.13%~99.56%。由图2-B可知,随着反应时间的延长,5种浆果对DPPH自由基的清除能力均有所增强,反应前30 min,红豆越橘对DPPH自由基清除率大幅度提高,由初始的 $(63.02 \pm 3.17)\%$ 升至 $(95.13 \pm 1.80)\%$ 。反应30 min后,5种浆果DPPH自由基清除率趋于稳定。随着反应的进行,5种浆果DPPH自由基清除率大小顺序发生改变。原因可能是浆果中具有较多的抗氧化活性的物质,不同种类的抗氧化物质与DPPH反应时具有不同的动力学行为^[22]。MISHRA等^[23]也指出使用DPPH法时,固定不同反应时间会使结果产生偏差。



A-5种浆果DPPH自由基清除率的比较;

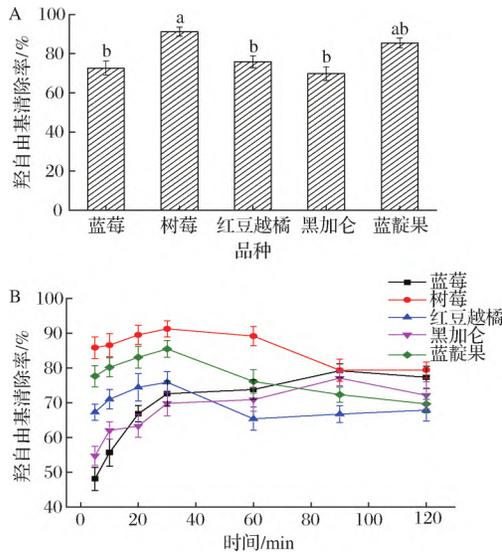
B-5种浆果DPPH自由基清除率的变化

图2 五种浆果DPPH自由基清除率的比较及变化情况

Fig. 2 Comparison of DPPH free radical scavenging rate of five berries and changes

图3-A为反应30 min时5种浆果对羟自由基清除能力的比较,由图3-A可知,反应30 min时,树莓对羟自由基的清除率最高,达到 $(91.21 \pm 2.33)\%$,黑

加仑最低,为 $(69.80 \pm 3.55)\%$ 。由图3-B可知5种浆果对羟自由基的清除能力随反应时间变化较大。总体来说,在反应前30 min之内5种浆果对羟自由基的清除率整体呈上升趋势,大致变化相同,30 min之后出现了不同程度的改变,因此可以看出,相比于其他抗氧化测定方法,水杨酸法更不稳定,所以在文献中水杨酸法都是采用固定反应时间去测定^[18]。也因此本试验选择反应30 min时的数据对5种浆果羟自由基清除能力进行比较。



A-5种浆果羟自由基清除率的比较;

B-5种浆果羟自由基清除率的变化

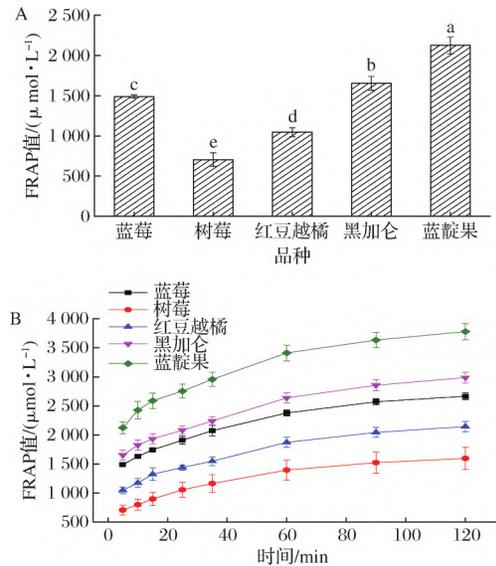
图3 五种浆果羟自由基清除率的比较及变化情况

Fig. 3 Comparison of the scavenging rate of hydroxyl free radicals of five berries and changes

检测抗氧化剂的抗氧化活性有很多途径方法,其中还原能力也是一个很好的指标。由图4-A可知,FRAP法测定的5种浆果抗氧化能力差异显著($P < 0.05$),反应5 min时,蓝靛果FRAP值最高,为 $(2124.47 \pm 93.24) \mu\text{mol/L}$,抗氧化能力最强。黑加仑、蓝莓、红豆越橘的FRAP值分别为 (1653.91 ± 84.84) 、 (1489.31 ± 21.74) 、 $(1048.16 \pm 56.07) \mu\text{mol/L}$ 。树莓FRAP值最低,为 $(706.6 \pm 83.34) \mu\text{mol/L}$ 。由图4-B可知,FRAP法测得的5种浆果抗氧化能力随反应时间的变化一致,5种浆果的抗氧化能力均呈上升的趋势,且反应2 h后,不同浆果FRAP值的大小顺序保持不变。

抗氧化剂具有螯合金属离子的能力,本试验选择铁离子测定浆果中抗氧化剂的螯合能力。如图5-A所示,反应10 min时,树莓对于铁离子的螯合作用最强,为

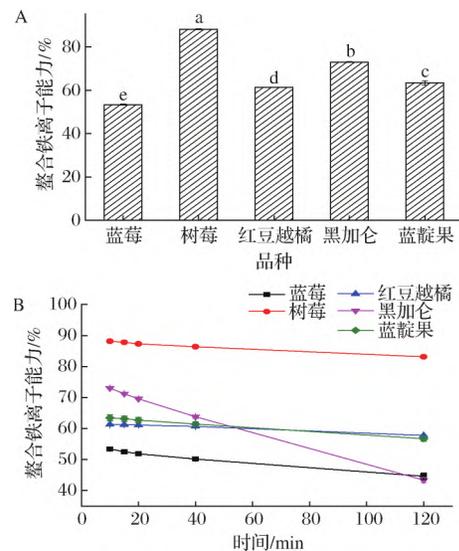
$(88.15 \pm 0.19)\%$ 。黑加仑、蓝靛果、红豆越橘螯合能力次之,分别为 $(73.03 \pm 0.13)\%$ 、 $(63.44 \pm 0.91)\%$ 、 $(61.33 \pm 0.08)\%$ 。蓝莓螯合铁离子能力最弱,为 $(53.40 \pm 0.31)\%$ 。由图5-B可知,除黑加仑随反应时间的延长,铁离子的螯合能力出现明显下降外,其余4种浆果对铁离子的螯合能力随时间变化不大。这可能是因为黑加仑中具有螯合铁离子能力的物质并不稳定,该物质随时间延长逐渐减少,从而导致后期铁离子与菲洛嗪结合形成紫色复合物在562 nm处产生强吸收。



A-5种浆果FRAP值的比较; B-5种浆果FRAP值的变化

图4 五种浆果FRAP值的比较及变化情况

Fig. 4 Comparison of FRAP values of five berries and changes



A-5种浆果螯合铁离子能力的比较; B-5种浆果螯合铁离子能力的变化

图5 五种浆果螯合铁离子能力的比较及变化情况

Fig. 5 Comparison of the ability of five berries to chelate iron ions and changes

2.4 主成分分析

主成分分析法是利用降维的思想,将多个变量转化为少数几个重要综合变量的多元统计方法,其目的是通过降维,去除众多信息中相互重叠的信息^[24-27]。目前已被广泛应用于果蔬品种筛选以及品质综合评价研究当中。

2.4.1 浆果品质指标的相关性分析

由表3可知,花色苷含量与DPPH自由基清除

率的相关系数为0.649,极显著正相关;总多酚含量与羟自由基清除率的相关系数为-0.518,显著负相关;总多酚含量与花色苷含量的相关系数为0.756,极显著正相关;抗坏血酸含量与FRAP值的相关系数为0.909,极显著正相关;总黄酮含量与FRAP值的相关系数为0.558,显著正相关。所有的变量都至少和1个不同变量线性相关,表明这些变量适合主成分分析。

表3 五种浆果各指标之间相关性分析

Table 3 Correlation analysis among the indicators of the five berries

	ABTS 阳离子 自由基清除率	DPPH 自由 基清除率	羟自由 基清除率	FRAP 值	整合 铁离子能力	抗坏血酸	花色苷	蛋白质	可溶性糖	总酸	总多酚	总黄酮
ABTS 阳离子自由基清除率	1.000											
DPPH 自由基清除率	0.163	1.000										
羟自由基清除率	-0.586*	0.143	1.000									
FRAP 值	0.461	0.590*	-0.258	1.000								
整合铁离子能力	-0.685**	-0.011	0.591*	-0.510	1.000							
抗坏血酸	0.220	0.605*	-0.081	0.909**	-0.225	1.000						
花色苷	0.211	0.649**	-0.044	0.909**	-0.200	0.997**	1.000					
蛋白质	0.515*	0.388	-0.360	0.862**	-0.727**	0.805**	0.785**	1.000				
可溶性糖	0.116	0.657**	0.242	0.693**	-0.336	0.705**	0.730**	0.698**	1.000			
总酸	0.396	0.125	-0.586*	0.516*	-0.285	0.382	0.351	0.295	-0.054	1.000		
总多酚	0.575*	0.446	-0.518*	0.916**	-0.621*	0.772**	0.756**	0.809**	0.493	0.756**	1.000	
总黄酮	0.537*	0.000	-0.514	0.558*	-0.842**	0.474	0.428	0.866**	0.392	0.279	0.633*	1.000

注: *表示在0.05水平(双侧)上显著相关; **表示在0.01水平(双侧)上显著相关

2.4.2 浆果品质指标主成分提取

基于抗氧化活性和相关营养物质对不同品种浆果进行品质综合评价时,不能仅参考一个或几个指标特性的优劣,而应该更客观、全面、系统地考虑到所有指标。为消除各个指标单位、度量的差异,本研究将测得的ABTS阳离子自由基清除率(Z_1)、DPPH自由基清除率(Z_2)、羟自由基清除率(Z_3)、FRAP值(Z_4)、整合铁离子能力(Z_5)、抗坏血酸(Z_6)、花色苷(Z_7)、蛋白质(Z_8)、可溶性糖(Z_9)、总酸(Z_{10})、总多酚(Z_{11})、总黄酮(Z_{12})共12个指标先标准化处理,再转化为12个主成分进行主成分分析。结合表4和图6可知,共可提取出3个主成分(PC),累计方差贡献率达87.535%,综合了浆果品质的大部分信息,因此可以用这个3个主成分代替上述12个品质指标对不同品种浆果,基于抗氧化活性和相关营养物质进行品质评价和优选。3个主成分分别定义为PC1、PC2、PC3。根据主成分分析原理,得到各主成分的线性组合分别如公式(8)~公式(10)所示。

表4 PC的特征值、贡献率和累计贡献率

Table 4 Eigenvalues of PC and their contributions and cumulative contributions to total variance

主成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
1	6.666	55.551	55.551
2	2.577	21.479	77.029
3	1.261	10.506	87.535

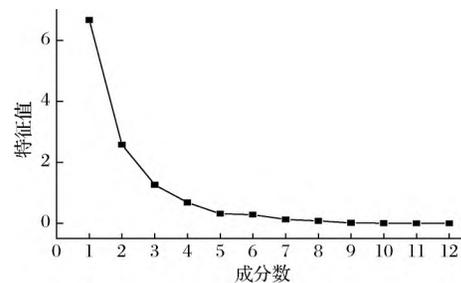


图6 碎石图

Fig. 6 Scree plot

主成分1:

$$PC1 = 0.226Z_1 + 0.203Z_2 - 0.162Z_3 + 0.370Z_4 - 0.258Z_5 + 0.332Z_6 + 0.327Z_7 + 0.366Z_8 + 0.260Z_9 + 0.206Z_{10} +$$

$$0.365Z_{11} + 0.288Z_{12} \quad (8)$$

主成分 2:

$$PC2 = -0.327Z_1 + 0.372Z_2 + 0.487Z_3 + 0.114Z_4 + 0.341Z_5 + 0.258Z_6 + 0.287Z_7 - 0.007Z_8 + 0.351Z_9 - 0.225Z_{10} - 0.077Z_{11} - 0.244Z_{12} \quad (9)$$

主成分 3:

$$PC3 = -0.038Z_1 + 0.154Z_2 - 0.198Z_3 + 0.102Z_4 + 0.374Z_5 + 0.118Z_6 + 0.119Z_7 - 0.256Z_8 - 0.322Z_9 + 0.626Z_{10} + 0.229Z_{11} - 0.378Z_{12} \quad (10)$$

由表 4、表 5 可知,主成分 1 (PC1) 的特征值为

表 5 PC 的特征向量与载荷矩阵

Table 5 PC eigenvectors and loading matrix

指标	PC1		PC2		PC3	
	载荷	特征向量	载荷	特征向量	载荷	特征向量
Z ₁ (ABTS 阳离子自由基清除率)	0.585	0.226 580 925	-0.525	-0.327 041 063	-0.043	-0.038 292 272
Z ₂ (DPPH 自由基清除率)	0.524	0.202 954 538	0.598	0.372 515 344	0.173	0.154 059 604
Z ₃ (羟自由基清除率)	-0.419	-0.162 286 167	0.782	0.487 135 45	-0.223	-0.198 585 501
Z ₄ (FRAP 值)	0.954	0.369 501 2	0.183	0.113 997 171	0.115	0.102 409 563
Z ₅ (螯合铁离子能力)	-0.667	-0.258 340 986	0.548	0.341 368 577	0.42	0.374 017 536
Z ₆ (抗坏血酸)	0.857	0.331 931 372	0.415	0.258 518 174	0.133	0.118 438 886
Z ₇ (花色苷)	0.845	0.327 283 558	0.461	0.287 173 2	0.134	0.119 329 404
Z ₈ (蛋白质)	0.944	0.365 628 022	-0.011	-0.006 852 289	-0.288	-0.256 469 168
Z ₉ (可溶性糖)	0.672	0.260 277 575	0.563	0.350 712 607	-0.362	-0.322 367 495
Z ₁₀ (总酸)	0.532	0.206 053 08	-0.361	-0.224 879 664	0.703	0.626 034 114
Z ₁₁ (总多酚)	0.943	0.365 240 704	-0.124	-0.077 243 984	0.257	0.228 863 111
Z ₁₂ (总黄酮)	0.745	0.288 551 776	-0.391	-0.243 567 725	-0.425	-0.378 470 126

2.4.3 浆果品质综合评价

根据各主成分的方差贡献率占累计总方差贡献率的比率为权重计算综合得分,并根据综合得分对 5 种浆果进行排序(表 6),综合得分计算如公式(11)所示:

$$\text{综合得分} = \frac{55.551\% \times PC1 + 21.479\% \times PC2 + 10.506\% \times PC3}{87.535\%} \quad (11)$$

由表 6 中主成分综合指标值可知,在综合反映浆果营养物质含量的 PC1 中,排名最靠前的 3 种浆果依次为蓝靛果、黑加仑和蓝莓,说明这 3 种浆果比其他浆果中花青素、总黄酮、总多酚、抗坏血酸、蛋白质含量丰富。其中蓝靛果的 PC1 值为 3.597,明显高于其他 4 种浆果,因此蓝靛果的营养成分含量更高。蓝靛果和树莓在 PC2 上得分较高,说明蓝靛果和树莓相比于其他 3 种浆果,体外抗氧化活性更强。黑加仑在 PC3 上得分最高,说明黑加仑总酸含量最多。相比于其他 4 种浆果,蓝靛果的 PC1 值和 PC2 值均较

高,因此蓝靛果的花色苷、总黄酮和总多酚 3 种活性成分含量相对最高,营养物质含量更为丰富,体外抗氧化活性相对更强。由表 6 的综合得分来看,5 种浆果的综合排序依次为蓝靛果、黑加仑、蓝莓、红豆越橘、树莓。

表 6 不同浆果品种品质评价的综合指标值、综合得分和排名

浆果品种	主成分综合指标值			综合得分	排名
	PC1	PC2	PC3		
蓝莓	0.584	-0.632	-1.158	0.076	3
树莓	-4.080	1.594	-0.173	-2.219	5
红豆越橘	-0.721	-2.381	-0.255	-1.072	4
黑加仑	0.620	-0.039	2.006	0.625	2
蓝靛果	3.597	1.459	-0.419	2.590	1

3 结论与讨论

浆果的抗氧化性与浆果内抗氧化物质的含量呈正相关。蓝靛果的花色苷含量(3.04 mg/g)、总多酚

含量(8.65 mg/g)、总黄酮含量(5.02 mg/g)以及抗坏血酸含量(647.3 mg/100g),均显著高于其他4种浆果($P < 0.05$),是其他浆果的1~13.8倍,花色苷含量是红豆越橘的14倍左右。CHEN等^[28]发现蓝靛果中花青素-3-葡萄糖苷含量高于蓝莓,黑莓和覆盆子等其他浆果,HWANG等^[29]也发现蓝靛果提取物的总多酚含量显著高于花楸果和蓝莓提取物,这与本实验结果一致。本实验选择了5种体外抗氧化活性测定方法综合评价不同浆果的体外抗氧化能力,其中蓝靛果的FRAP值最大,对DPPH自由基清除率最高;树莓对羟自由基清除率最高,对铁离子螯合能力最强;蓝莓对ABTS阳离子自由基清除率最高。通过试验结果和主成分分析可知,蓝靛果的主成分1(综合反映花色苷、总多酚、总黄酮等营养物质含量)和主成分2(综合反映体外抗氧化能力)的综合指标值均较高,所以蓝靛果的体外抗氧化能力更强,这与相关文献报道的蓝靛果的抗氧化活性与花青素等生物活性成分含量高度相关结果一致^[3]。

本研究以东北地区5种常见的具有良好抗氧化活性的小浆果为研究对象,比较不同品种的浆果在蛋白质、可溶性糖、总酸、抗坏血酸、花色苷、总黄酮、总多酚含量和体外抗氧化活性上的差异,通过对浆果抗氧化活性及相关营养指标进行主成分分析,从中提取出3个主成分,累计方差贡献率达87.535%,可以较好地反映浆果品质的综合信息。其中主成分1(PC1)的方差贡献率为55.551%,主要综合了浆果的花色苷、总多酚、总黄酮等营养物质含量,蓝靛果、黑加仑和蓝莓的主成分1综合指标值较高,营养物质含量优于其他浆果。主成分2(PC2)方差贡献率为21.479%,综合反映浆果的体外抗氧化活性,蓝靛果和树莓主成分2综合指标值较高,说明蓝靛果和树莓的体外抗氧化能力更强。主成分3(PC3)方差贡献率为10.506%,综合反映浆果的总酸含量,黑加仑的主成分3综合指标值最高,因此黑加仑总酸含量高于其他4种浆果。综合评价结果显示,5种浆果的综合排序为蓝靛果、黑加仑、蓝莓、红豆越橘、树莓。其中蓝靛果的体外抗氧化活性相对最强,花色苷、总黄酮和总多酚含量相对最高。

参 考 文 献

[1] 徐福成,朱力国,陈安琪.黑龙江省浆果产业研发现状[J].林业勘查设计,2018(3):83-85.
XU F C, ZHU L G, CHEN A Q. Current status of research and development of berry industry in Heilongjiang province [J]. Forestry Prospect and Design, 2018(3): 83-85.

[2] 徐雅琴,刘柠月,李大龙,等.蓝靛果多糖功能特性、结构及抗糖基化活性[J].食品科学,2020,41(2):8-14.
XU Y Q, LIU N Y, LI D L, et al. Functional properties, structure and anti-glycosylation activity of polysaccharide from blue honey-suckle fruit (*Lonicera caerulea* L.) [J]. Food Science, 2020, 41(2): 8-14.

[3] 乔锦莉,秦栋,郭良川,等.蓝果忍冬的生物活性物质及其功效研究进展[J].食品科学,2020,41(9):276-284.
QIAO J L, QIN D, GUO L C, et al. Recent progress in bioactive constituents of *Lonicera caerulea* L. Fruit and their health benefits [J]. Food Science, 2020, 41(9): 276-284.

[4] 谢跃杰,王仲明,王强,等.不同品种和成熟度蓝莓理化特性的主成分分析评价[J].食品科学,2017,38(23):94-99.
XIE Y J, WANG Z M, WANG Q, et al. Assessment of the differences in physical, chemical and phytochemical properties of different blueberry cultivars harvested at different dates using principal component analysis [J]. Food Science, 2017, 38(23): 94-99.

[5] 周立华,牟德华,李艳.7种小浆果香气物质的GC-MS检测与主成分分析[J].食品科学,2017,38(2):184-190.
ZHOU L H, MOU D H, LI Y. GC-MS Detection combined with principal component analysis to study the aroma compounds of seven small berries [J]. Food Science, 2017, 38(2): 184-190.

[6] 霍俊伟,李著花,秦栋.黑穗醋栗营养成分和保健功能及产业发展前景[J].东北农业大学学报,2011,42(2):139-144.
HUO J W, LI Z H, QIN D. Review of nutritional ingredients and health protectal function of black currant fruit and its prospect in industrial development [J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2011, 42(2): 139-144.

[7] 杨华,刘亚娜,郭德军.红豆越橘功能性成分的研究进展[J].安徽农业科学,2014,42(35):12637-12639;12645.
YANG H, LIU Y N, GUO D J. Research advances in functional ingredients of *Vaccinium vitis-idaea* [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2014, 42(35): 12637-12639; 12645.

[8] 刘建华,张志军,李淑芳.树莓中功效成分的开发浅论[J].食品科学,2004,25(10):370-373.
LIU J H, ZHANG Z J, LI S F. Discussion about development of efficacy components of raspberry [J]. Food Science, 2004, 25(10): 370-373.

[9] 任婧楠,荣茂,金瑶,等.树莓汁中游离态和键合态香气物质的成分分析[J].食品科学,2013,34(2):199-203.
REN J N, RONG M, JIN Y, et al. Free and bound aroma compounds in raspberry juice [J]. Food Science, 2013, 34(2): 199-203.

[10] 曹建康,姜微波,赵玉梅.果蔬采后生理生化实验指导[M].北京:中国轻工业出版社,2007:39-70.
CAO J K, JIANG W B, ZHAO Y M. Guidance on Post-harvest Physiological and Biochemical Experiments of Fruits and Vegetables [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007, 39-70.

[11] 宋德群,孟宪军,王晨阳,等.蓝莓花色苷的pH示差法测定[J].沈阳农业大学学报,2013,44(2):231-233.
SONG D Q, MENG X J, WANG C Y, et al. Determination of blueberry anthocyanins through pH differential method [J]. Journal of Shenyang Agricultural University (Social and Edition), 2013, 44(2): 231-233.

[12] SIDDIQ M, DOLAN K D, PERKINS-VEAZIE P, et al. Effect of pectinolytic and cellulolytic enzymes on the physical, chemical, and antioxidant properties of blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) juice [J].

- LWT—Food Science and Technology, 2018, 92: 127–132.
- [13] 王炬, 张秀玲, 高宁, 等. 老山芹全株及其不同部位酚类物质含量及抗氧化能力分析[J]. 食品科学, 2019, 40(7): 54–59. WANG J, ZHANG X L, GAO N, et al. Polyphenolic content and antioxidant capacity of whole plants and different parts of heracleum dissectum[J]. Food Science, 2019, 40(7): 54–59.
- [14] EREL O. A novel automated direct measurement method for total antioxidant capacity using a new generation, more stable ABTS radical cation[J]. Clinical Biochemistry, 2004, 37(4): 277–285.
- [15] GARZÓN G A, NARVÁEZ C E, RIEDL K M, et al. Chemical composition, anthocyanins, non-anthocyanin phenolics and antioxidant activity of wild bilberry (*Vaccinium meridionale* Swartz) from Colombia[J]. Food Chemistry, 2010, 122(4): 980–986.
- [16] LI F F, ZHAO H T, XU R R, et al. Simultaneous optimization of the acidified water extraction for total anthocyanin content, total phenolic content, and antioxidant activity of blue honeysuckle berries (*Lonicera caerulea* L.) using response surface methodology[J]. Food Science & Nutrition, 2019, 7(9): 2968–2976.
- [17] ZIMMER A R, LEONARDI B, MIRON D, et al. Antioxidant and anti-inflammatory properties of *Capsicum baccatum*: From traditional use to scientific approach[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2012, 139(1): 228–233.
- [18] WANG H, GAO X D, ZHOU G C, et al. *In vitro* and *in vivo* antioxidant activity of aqueous extract from *Choerospondias axillaris* fruit[J]. Food Chemistry, 2008, 106(3): 888–895.
- [19] BENZIE I F F, STRAIN J J. The Ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: The FRAP assay[J]. Analytical Biochemistry, 1996, 23: 70–76.
- [20] AMAMCHARLA J K, METZGER L E. Modification of the ferric reducing antioxidant power (FRAP) assay to determine the susceptibility of raw milk to oxidation[J]. International Dairy Journal, 2014, 34(2): 177–179.
- [21] GUO J T, LEE H L, CHIANG S H, et al. Antioxidant properties of the extracts from different parts of Broccoli in Taiwan[J]. Journal of Food & Drug Analysis, 2001, 9(2): 96–101.
- [22] 成柯, 闫俊, 严晓雪, 等. 湖北地区不同品种蓝莓果汁加工品质特征及抗氧化活性评价[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(9): 146–151. CHENG K, YAN J, YAN X X, et al. Evaluation of juice quality and antioxidation activity of different blueberry cultivars in Hubei province[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(9): 146–151.
- [23] MISHRA K, OJHA H, CHAUDHURY N K. Estimation of antiradical properties of antioxidants using DPPH [rad] assay: A critical review and results[J]. Food Chemistry, 2012, 130(4): 1036–1043.
- [24] 黄婷, 糟绍英, 秦垦, 等. 基于主成分分析的枸杞鲜果品质评价核心指标筛选[J]. 北方园艺, 2019(7): 132–139. HUANG T, ZAO S Y, QIN K, et al. Quality evaluation of fresh fruit of lycium barbarum based on principal component analysis[J]. Northern Horticulture, 2019(7): 132–139.
- [25] 李跃红, 冉茂乾, 徐孟怀, 等. 不同产地红心猕猴桃品质的主成分及聚类分析[J]. 食品工业科技, 2021, 42(10): 222–228.
- [26] GARAZHIAN M, CHARAGHANI A, ESHGHI S. Genetic diversity and inter-relationships of fruit bio-chemicals and antioxidant activity in Iranian wild blackberry species[J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 18983–18983.
- [27] 张薇薇, 张秀玲. 基于主成分分析和聚类分析的苹果香气成分比较及品种分类研究[J]. 食品工业科技, 2018, 39(17): 217–224. ZHANG W W, ZHANG X L. Comparative on apple aroma components and variety classification study based on principal component analysis and cluster analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(17): 217–224.
- [28] CHEN L, XIN X, LAN R, et al. Isolation of cyanidin3-glucoside from blue honeysuckle fruits by high-speed counter-current chromatography[J]. Food Chemistry, 2014, 152: 386–390.
- [29] HWANG S J, YOON W B, LEE H O, et al. Radical-scavenging-linked antioxidant activities of extracts from black chokeberry and blueberry cultivated in Korea[J]. Food Chemistry, 2014, 146: 71–77.

Determination of antioxidant activity, nutrients and quality evaluation using principal component analysis of five kinds of small berries

LI Chen ZHANG Xiuling* LI Fengfeng JI Run ZHANG Wentao

(College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

ABSTRACT To study the quality of different small berries in antioxidant activity and related nutrients, 5 common small berries with good antioxidant activity in Heilongjiang Province were used as the research object, the following indicators were evaluated including protein, soluble sugar, total acid, ascorbic acid, and anthocyanins, total flavonoids, total polyphenol content and *in vitro* antioxidant activity. The antioxidant activity and related nutrients of different berries were compared and analyzed, and the berry quality evaluation model was established through principal component analysis (PCA). A total of 3 principal components were extracted from the results of principal component analysis, and the cumulative variance contribution rate reached 87.535%. The content of nutrients such as anthocyanins, total flavonoids and total polyphenols of *Lonicera edulis*, blackcurrant and blueberry were better than other berry varieties. *Lonicera edulis* and raspberry showed stronger antioxidant activity *in vitro*. The total acid content of blackcurrant was significantly higher than other berries. The main component comprehensive scores were ranked as *Lonicera edulis*, blackcurrant, blueberry, red bean bilberry, and raspberry. Among them, *Lonicera edulis* had the strongest antioxidant activity *in vitro*, and the content of three active components, anthocyanins, total flavonoids and total polyphenols, was relatively high.

Key words small berries; physical and chemical properties; anthocyanins; antioxidant; principal component analysis