

不同果桑品种成熟桑椹的游离氨基酸主成分分析和综合评价

李俊芳¹, 马永昆^{1,2,*}, 张 荣¹, 刘 利³, 于怀龙¹, 叶 华¹, 张海宁¹, 李 希¹

(1. 江苏大学食品与生物工程学院, 江苏 镇江 212013; 2. 镇江市果圣源食品科技有限公司, 江苏 镇江 212009;

3. 中国农业科学院蚕业研究所, 江苏 镇江 212018)

摘 要: 为研究不同果桑品种成熟桑椹之间游离氨基酸综合质量的差异, 利用氨基酸全自动分析仪测定10种成熟桑椹的游离氨基酸种类及含量, 并采用主成分分析法对10种桑椹的游离氨基酸成分进行分析及综合评价。结果表明, 10种成熟桑椹中均含有17种氨基酸, 总氨基酸含量最高的是台湾一号, 含量为270.073 mg/100 g; 含量最低的是射阳3号, 含量为38.718 mg/100 g。通过主成分分析法得出, 第1、2、3主成分的贡献率分别为50.845%、27.912%、10.078%, 这3个主成分的累积贡献率达到88.835%, 可代表桑椹中游离氨基酸的主要趋势, 综合评价得分顺序由高到低分别为台湾一号、镇椹一号、大十、丰果桑、选100号、选20号、育721、中椹1号、镇9106、射阳3号。

关键词: 桑椹; 游离氨基酸; 主成分分析

Principal Components Analysis and Comprehensive Evaluation of Free Amino Acids in Ripe Fruits of Different Mulberry Varieties

LI Junfang¹, MA Yongkun^{1,2,*}, ZHANG Rong¹, LIU Li³, YU Huailong¹, YE Hua¹, ZHANG Haining¹, LI Xi¹

(1. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Zhenjiang Guoshengyuan Food Technology Co. Ltd., Zhenjiang 212009, China;

3. Institute of Sericultural Research, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Zhenjiang 212018, China)

Abstract: This study aimed to analyze the differences in comprehensive quality of free amino acids in ripe fruits among different varieties of mulberry in Jiangsu province. An automatic amino acid analyzer was used to determine the types and contents of free amino acids in ripe fruits of 10 mulberry varieties. Then their free amino acid profiles were analyzed and synthetically evaluated by principal component analysis (PCA). The results indicated that all 10 mulberry varieties contained 17 kinds of free amino acids. The Taiwan No. 1 variety had the highest total content of free amino acids (270.073 mg/100 g) and Sheyang No. 3 contained the least amount of free amino acids (38.718 mg/100 g). The PCA analysis showed that the contribution percentages of the first, second and third principal components were 50.845%, 27.912%, and 10.078%, respectively, and their cumulative percentage contribution was 88.835%. Therefore, these three components could represent the main trends of free amino acids in mulberries. The comprehensive evaluation scores of 10 mulberry varieties decreased in the following order: Taiwan No. 1 > Zhenshen No. 1 > Dashi > Fengguosang > Xuan No. 100 > Xuan No. 20 > Yu No. 721 > Zhongshen No. 1 > Zhen No. 9106 > Sheyang No. 3.

Key words: mulberry; free amino acid; principal component analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20161423

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 14-0132-06

引文格式:

李俊芳, 马永昆, 张荣, 等. 不同果桑品种成熟桑椹的游离氨基酸主成分分析和综合评价[J]. 食品科学, 2016, 37(14): 132-137. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614023. <http://www.spkx.net.cn>

LI Junfang, MA Yongkun, ZHANG Rong, et al. Principal components analysis and comprehensive evaluation of free amino acids in ripe fruits of different mulberry varieties[J]. Food Science, 2016, 37(14): 132-137. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614023. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2015-10-31

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD); 江苏省高校科技成果产业化推进项目(JHB2011-40)

作者简介: 李俊芳(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品风味化学及食品发酵工程。E-mail: 15751011072@163.com

*通信作者: 马永昆(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品非热加工、食品发酵工程及食品风味化学。

E-mail: mayongkun@ujs.edu.cn

桑椹 (*Fructus Mori*) 是桑科桑属多年生木本植物桑树的果实, 又名桑椹子、桑实、桑果、桑枣、桑枣子等。桑椹具有极高的营养价值和保健功能, 已被国家卫生部列为“药食两用”的农产品之一, 除含有丰富的糖类、有机酸、维生素和微量元素外, 游离氨基酸也是桑椹重要的营养成分^[1-2]。游离氨基酸是人体可直接吸收的营养成分, 它的含量和成分能够部分地反映出食品的营养价值, 游离氨基酸不仅可以维护新陈代谢、生长、免疫, 还可以呈现出酸、甜、苦、涩及鲜等味道, 赋予了水果丰富的味觉层次^[3]。研究^[4]表明, 食品中游离氨基酸的含量与种类, 可以作为评价食品品质的一项重要指标, 而游离氨基酸种类较多, 分析困难, 选择一种科学的统计方法至关重要。

主成分分析 (principal component analysis, PCA) 是一种通过降低数据维数, 在损失很少信息的前提下把多个指标转化为几个不相关的综合变量的统计学处理方法, 它可以使主成分比原始数据具有某些更优越的性能^[5-9]。利用PCA食品品质的研究已经展开, 邓娜娜等^[10]利用PCA将30余种香气物质简化为4个主成分对不同杀菌处理桑椹果醋香气质量进行分析和评价, 将复杂事物简单化。目前对不同果桑品种成熟桑椹游离氨基酸PCA研究鲜见报道, 本实验收集了国家种质镇江桑树圃中10个果桑品种, 利用全自动氨基酸分析仪分析测定其游离氨基酸种类及成分, 并采用PCA法分析不同品种间氨基酸组成差异, 为进一步研究桑椹的食药功能提供理论基础, 也为桑椹深加工产品提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

材料由国家种质镇江桑树圃种植并提供, 果桑品种栽培和采摘条件均一样, 于成熟期采摘, 所有采摘样品成熟度均一, 采摘后用保鲜袋分装, 再放入加有冰块的泡沫纸箱, 取回后贮藏, 温度为4℃。测定前对样品统一编号处理, 并测其可溶性固形物含量, 随后测定样品中游离氨基酸的含量^[11-12]。

氨基酸混合标准品、茚三酮、乙醇 (均为色谱纯), 缓冲溶液 (P/N855-3407) 江苏大学食品与生物工程学院中心实验室; 碘基水杨酸 (分析纯) 国药集团化学试剂有限责任公司。

1.2 仪器与设备

混合纤维素酯微孔滤膜 (0.22 μm) 上海市新亚净化器件厂; 一次性无菌注射器 (1 mL) 姜堰市新苏医疗器械有限公司; Research plus移液枪 (100~1 000 μL) 德国Eppendorf公司; BS-224-S电子天平 北京塞多利斯仪器系统有限公司; GL-20M高

速台式冷冻离心机 湖南长沙湘仪离心机仪器有限公司; S433D氨基酸全自动分析仪 德国Sykam (塞卡姆) 公司; 601198手持糖量计 成都泰华光学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品可溶性固形物含量的测定

按GB 12295—1990《水果、蔬菜制品可溶性固形物含量的测定的折射仪法》^[13]进行测定。

1.3.2 样品的前处理及测定

采用碘基水杨酸水解法预处理样品, 称取适量桑椹匀浆后置于密封袋中超声20 min, 准确称取1.000 g样品, 加入25.000 mL质量分数4%碘基水杨酸溶液, 充分摇匀, 在冰箱内放置过夜, 10 000 r/min离心15 min, 取1 mL上清液用0.22 μm微孔滤膜过滤于样品瓶中, 上机待测。游离氨基酸含量由仪器自带程序计算, 即对需要计算的样品图谱进行积分, 程序将自动根据选定校正文件进行计算^[14-16]。

1.3.3 氨基酸全自动分析条件

PEEK分析柱 (4.6 mm×150 mm, 7 μm), 10%交联; 柱温20~99℃; 反应器温度130℃; 检测波长570、440 nm; 分析时间57 min; 茚三酮试剂流速0.25 mL/min; 进样量40 μL。

1.3.4 分析方法

1.3.4.1 适用性检验

采用SPSS 16.0分析软件进行相关系数矩阵的直观检验^[17], 根据相关系数矩阵中相关系数的大小所反映出的原始变量之间的线性相关程度来进行适用性检验。

1.3.4.2 PCA

采用SPSS 16.0分析软件, 对不同品种桑椹游离氨基酸进行PCA^[18-20], 得原始数据相关系数矩阵的特征值、方差贡献率及累计方差贡献率, 抽取特征值大于1.00的因子^[10], 提取主成分。

1.3.4.3 桑椹游离氨基酸品质综合评价

经PCA提取出主成分后进行综合评价, 以每个主成分所对应的特征值的方差贡献率 β_i ($i=1, 2, \dots, k$) 作为权重, 利用综合评价模型 $F=\beta_1F_1+\beta_2F_2+\dots+\beta_kF_k$ ^[21-22]。

2 结果与分析

2.1 不同果桑品种可溶性固形物含量测定

可溶性固形物可以衡量水果成熟情况^[23], 是反映水果内部品质的重要指标之一, 其具体是指果汁中能溶于水的糖、酸、维生素、矿物质等物质。不同品种桑椹的糖、酸、维生素、矿物质等的不同使其成熟时的可溶性固形物含量不同, 10个果桑品种成熟桑椹可溶性固形物含量如表1所示, 其中镇椹一号可溶性固形物含量最高为

11.99%，中樞1号含量最低为5.00%，可溶性固形物含量与氨基酸含量虽无直接关系，但果蔬深加工处理如加工饮料、酒、醋等，可溶性固形物含量都是一个很重要的指标。

表1 10个果桑品种成熟桑椹中可溶性固形物含量
Table 1 Contents of soluble solids in ripe mulberry fruits of ten varieties

编号	品种	可溶性固形物含量/%	编号	品种	可溶性固形物含量/%
1	镇樞一号	11.99±0.02 ^a	6	选100号	8.00±0.02 ^d
2	台湾一号	11.00±0.02 ^b	7	育721	9.99±0.03 ^c
3	射阳3号	5.50±0.03 ^c	8	中樞1号	5.00±0.01 ^f
4	大十	8.00±0.02 ^d	9	镇9106	7.80±0.02 ^e
5	选20号	11.00±0.03 ^b	10	丰果桑	9.01±0.02 ^b

注：表中采用Duncan法进行多重比较，肩标不同小写字母的表示组间差异显著，相同小写字母表示组间差异不显著。表2、3同。

2.2 不同品种桑椹游离氨基酸含量测定结果

从图1可以看出，在60 min之内，各种游离氨基酸能得到很好分离。10种桑椹中17种游离氨基酸结果如表2所示，10个品种桑椹中均含有17种氨基酸，其中必需氨基酸包括苏氨酸（Thr）、缬氨酸（Val）、蛋氨酸（Met）、异亮氨酸（Ile）、亮氨酸（Leu）、苯丙氨酸（Phe）和赖氨酸（Lys）7种，药用氨基酸包括天冬氨酸（Asp）、谷氨酸（Glu）、甘氨酸（Gly）、蛋氨酸（Met）、亮氨酸（Leu）、酪氨酸（Tyr）、赖氨酸（Lys）、苯丙氨酸（Phe）、精氨酸（Arg）9种。

由表2可知，不同品种果桑成熟桑椹氨基酸总量、人体必需氨基酸总量、药用氨基酸总量及呈味氨基酸的含量均存在显著性差异。从总氨基酸含量来看，含量最高的是

台湾一号，含量为270.073 mg/100 g，含量最低的是射阳3号，含量为38.718 mg/100 g。从必需氨基酸含量来看，含量最高的是丰果桑，含量为25.242 mg/100 g，含量最低的是射阳3号，含量为4.177 mg/100g。从药用氨基酸含量来看，含量最高的为台湾一号，含量为203.410 mg/100 g，含量最低的是射阳3号，含量为25.970 mg/100 g。在检测的17种氨基酸中，谷氨酸（Glu）在10个不同品种桑椹中含量较高，平均含量为9.762 mg/100 g；半胱氨酸（Cys）含量最低，平均含量为0.519 mg/100 g。

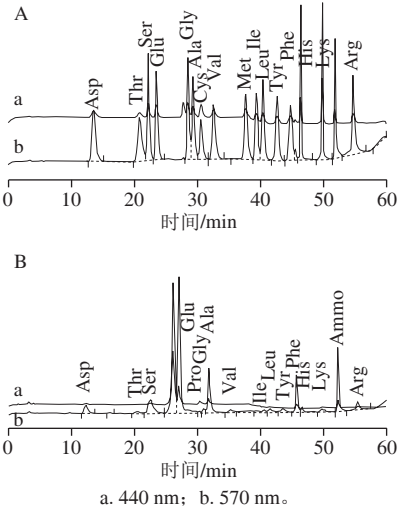


图1 游离氨基酸标准品 (A) 和台湾一号样品 (B) 游离氨基酸测定曲线

Fig. 1 Chromatographic separation of mixed free amino acid standards (A) and free amino acids in Taiwan No. 1 (B)

表2 10个果桑品种成熟桑椹中游离氨基酸含量
Table 2 Contents of free amino acids in ripe fruits of ten varieties of mulberry

氨基酸	呈味	镇樞一号	台湾一号	射阳3号	大十	选20号	选100号	育721	中樞1号	镇9106	丰果桑
Asp	酸	0.390±0.002 ^a	0.607±0.003 ^b	4.169±0.003 ^c	0.457±0.002 ^d	0.404±0.004 ^e	0.878±0.002 ^f	0.450±0.002 ^g	0.277±0.004 ^h	1.217±0.004 ⁱ	0.864±0.005 ^j
Thr	甘	1.265±0.004 ^a	3.774±0.003 ^b	2.148±0.001 ^c	0.283±0.003 ^d	0.318±0.003 ^e	1.121±0.002 ^f	0.220±0.003 ^g	0.130±0.003 ^h	0.793±0.003 ⁱ	0.621±0.002 ^j
Ser	甘	4.858±0.003 ^a	23.030±0.002 ^b	2.303±0.002 ^c	3.998±0.002 ^d	1.837±0.002 ^e	2.065±0.005 ^f	3.178±0.002 ^g	1.359±0.002 ^h	4.235±0.003 ⁱ	2.516±0.002 ^j
Glu	鲜	14.597±0.002 ^a	158.739±0.004 ^b	15.874±0.002 ^c	11.300±0.002 ^d	4.225±0.001 ^e	8.989±0.002 ^f	7.030±0.002 ^g	3.232±0.003 ^h	11.942±0.003 ⁱ	4.137±0.002 ^j
Gly	强甘	0.983±0.002 ^a	1.598±0.003 ^b	1.681±0.003 ^c	1.387±0.003 ^d	0.634±0.003 ^e	0.922±0.003 ^f	1.363±0.005 ^g	0.978±0.003 ^h	0.759±0.003 ⁱ	0.586±0.004 ^j
Ala	强甘	4.673±0.002 ^a	21.452±0.003 ^b	2.145±0.003 ^c	2.172±0.003 ^d	2.254±0.004 ^e	2.181±0.002 ^f	1.312±0.002 ^g	1.807±0.002 ^h	2.960±0.002 ⁱ	5.801±0.004 ^j
Cys	苦	0.897±0.002 ^a	1.341±0.003 ^b	0.134±0.001 ^c	0.564±0.002 ^d	0.551±0.002 ^e	0.393±0.002 ^f	0.346±0.003 ^g	0.398±0.001 ^h	0.532±0.002 ⁱ	0.476±0.003 ^j
Val	涩	1.892±0.002 ^a	4.966±0.002 ^b	0.497±0.003 ^c	1.819±0.002 ^d	1.290±0.003 ^e	1.554±0.001 ^f	0.952±0.003 ^g	0.944±0.002 ^h	0.846±0.002 ⁱ	1.575±0.005 ^j
Met	苦	3.320±0.004 ^a	5.474±0.004 ^b	0.547±0.002 ^c	3.426±0.002 ^d	1.006±0.003 ^e	1.035±0.001 ^f	2.819±0.002 ^g	1.196±0.002 ^h	0.608±0.003 ⁱ	1.537±0.005 ^j
Ile	苦	1.427±0.002 ^a	1.690±0.002 ^b	0.169±0.003 ^c	1.576±0.002 ^d	1.515±0.002 ^e	2.126±0.003 ^f	0.861±0.003 ^g	1.649±0.002 ^h	0.599±0.003 ⁱ	3.346±0.004 ^j
Leu	涩	3.097±0.002 ^a	3.445±0.002 ^b	0.345±0.002 ^c	3.353±0.004 ^d	3.067±0.002 ^e	3.064±0.002 ^f	1.405±0.002 ^g	2.082±0.003 ^h	1.180±0.002 ⁱ	2.778±0.003 ^j
Tyr	苦	8.704±0.002 ^a	6.375±0.003 ^b	0.637±0.003 ^c	14.486±0.003 ^d	10.232±0.003 ^e	9.033±0.002 ^f	6.894±0.002 ^g	7.678±0.001 ^h	5.669±0.003 ⁱ	8.064±0.002 ^j
Phe	甘	6.141±0.003 ^a	2.048±0.002 ^b	0.205±0.002 ^c	3.161±0.003 ^d	12.203±0.002 ^e	13.116±0.002 ^f	1.925±0.001 ^g	9.586±0.003 ^h	13.187±0.003 ⁱ	12.390±0.001 ^j
His	强甘	2.521±0.002 ^a	4.121±0.002 ^b	0.412±0.002 ^c	2.761±0.002 ^d	1.537±0.002 ^e	2.340±0.002 ^f	2.250±0.002 ^g	2.015±0.002 ^h	1.644±0.002 ⁱ	3.454±0.002 ^j
Lys	甘	1.801±0.002 ^a	2.659±0.002 ^b	0.266±0.002 ^c	2.245±0.003 ^d	0.723±0.002 ^e	1.138±0.002 ^f	4.253±0.002 ^g	2.488±0.001 ^h	2.135±0.002 ⁱ	2.994±0.002 ^j
Arg	强甘	11.953±0.003 ^a	22.466±0.002 ^b	2.247±0.001 ^c	9.997±0.001 ^d	3.262±0.003 ^e	3.701±0.002 ^f	10.753±0.002 ^g	3.167±0.003 ^h	3.502±0.001 ⁱ	3.158±0.001 ^j
Pro	甘	2.524±0.002 ^a	6.289±0.002 ^b	4.938±0.002 ^c	0.455±0.002 ^d	0.616±0.002 ^e	0.932±0.002 ^f	0.331±0.003 ^g	0.388±0.002 ^h	1.123±0.002 ⁱ	0.409±0.002 ^j
必需氨基酸		18.942±0.007 ^a	24.054±0.003 ^b	25.970±0.008 ^c	15.864±0.005 ^d	20.123±0.003 ^e	23.153±0.006 ^f	12.436±0.007 ^g	18.075±0.003 ^h	19.347±0.002 ⁱ	25.242±0.015 ^j
药用氨基酸		50.985±0.010 ^a	203.410±0.010 ^b	25.970±0.008 ^c	49.812±0.006 ^d	35.757±0.014 ^e	41.875±0.010 ^f	36.894±0.002 ^g	30.683±0.007 ^h	40.198±0.010 ⁱ	36.509±0.010 ^j
总量		71.041±0.013 ^a	270.073±0.017 ^b	38.718±0.008 ^c	63.441±0.009 ^d	45.676±0.010 ^e	54.587±0.012 ^f	46.344±0.002 ^g	39.372±0.009 ^h	52.931±0.011 ⁱ	54.707±0.012 ^j

表3 10个果桑品种成熟桑椹中呈味氨基酸的构成
Table 3 Flavor amino acid compositions of ripe fruits of ten mulberry varieties

品种		呈味				
		甘	鲜	酸	苦	涩
镇榭一号	总量/(mg/100 g)	36.719±0.012 ^a	14.597±0.002 ^a	0.390±0.002 ^a	14.347±0.002 ^a	4.989±0.002 ^a
	百分比/%	51.686	20.548	0.549	20.195	7.023
台湾一号	总量/(mg/100 g)	87.438±0.005 ^b	158.739±0.004 ^b	0.607±0.003 ^b	14.878±0.006 ^b	8.411±0.004 ^b
	百分比/%	32.376	58.776	0.225	5.509	3.114
射阳3号	总量/(mg/100 g)	16.346±0.009 ^c	15.874±0.002 ^c	4.169±0.003 ^c	1.487±0.004 ^c	0.842±0.004 ^c
	百分比/%	42.218	40.999	10.767	3.842	2.174
大十	总量/(mg/100 g)	26.459±0.001 ^d	11.300±0.002 ^d	0.457±0.002 ^d	20.052±0.006 ^d	5.172±0.004 ^d
	百分比/%	41.707	17.812	0.720	31.607	8.153
选20号	总量/(mg/100 g)	23.384±0.005 ^e	4.225±0.001 ^e	0.404±0.004 ^e	13.305±0.001 ^e	4.357±0.004 ^e
	百分比/%	51.196	9.250	0.884	29.130	9.539
选100号	总量/(mg/100 g)	27.516±0.009 ^f	8.989±0.002 ^f	0.878±0.002 ^f	12.587±0.002 ^f	4.618±0.002 ^f
	百分比/%	50.407	16.467	1.608	23.059	8.460
育721	总量/(mg/100 g)	25.585±0.005 ^g	7.030±0.002 ^g	0.450±0.002 ^g	10.920±0.002 ^g	2.357±0.003 ^g
	百分比/%	55.208	15.170	0.972	23.564	5.087
中榭1号	总量/(mg/100 g)	21.918±0.004 ^h	3.232±0.003 ^h	0.277±0.004 ^h	10.920±0.003 ^h	3.026±0.004 ^h
	百分比/%	55.668	8.208	0.704	27.734	7.686
镇9106	总量/(mg/100 g)	30.338±0.009 ⁱ	11.942±0.003 ⁱ	1.217±0.004 ⁱ	7.408±0.009 ⁱ	2.026±0.001 ⁱ
	百分比/%	57.317	22.561	2.229	13.996	3.827
丰果桑	总量/(mg/100 g)	31.931±0.008 ^j	4.137±0.002 ^j	0.864±0.005 ^j	13.423±0.012 ^j	4.353±0.005 ^j
	百分比/%	58.366	7.563	1.579	24.534	7.957

由表2可知, 甘味氨基酸有Thr、Ser、Gly、Ala、Phe、His、Lys、Arg和Pro, 鲜味氨基酸有Glu, 酸味氨基酸有Asp, 苦味氨基酸有Cys、Met、Ile和Tyr, 涩味氨基酸有Val和Leu。由表3可知, 桑椹氨基酸呈味除台湾一号以鲜味为主外, 其余桑椹品种均以甘味为主, 苦味和鲜味次之, 涩味再次之, 酸味最弱。镇榭一号、选20号、选100号、育721、中榭1号、镇9160和丰果桑呈甘味氨基酸含量均超过50.000%, 甘味氨基酸中甘氨酸除了本身提供清甜味外, 还能减少苦味, 去除食物中不愉快的口味, 可应用于软饮中; 除射阳3号外, 其余桑椹品种的酸味氨基酸含量均低于3.000%。由于氨基酸是两性电解质, 对强酸时呈碱性, 对强碱时又呈酸性, 故可起到调和酸甜口感的作用, 使饮料的口感和风味变得柔和可口^[24]。

2.3 适用性检验

表4 10个果桑品种成熟桑椹中游离氨基酸种类间相关性分析

Table 4 Correlation analysis of free amino acids in ripe fruits of ten varieties of mulberry

氨基酸	Asp	Thr	Ser	Glu	Gly	Ala	Cys	Val	Met	Ile	Leu	Tyr	Phe	His	Lys	Arg	Pro
Asp	1.000																
Thr	0.359	1.000															
Ser	-0.133	0.836	1.000														
Glu	-0.056	0.873	0.991	1.000													
Gly	0.437	0.568	0.465	0.499	1.000												
Ala	-0.128	0.838	0.972	0.970	0.336	1.000											
Cys	-0.456	0.611	0.867	0.816	0.129	0.861	1.000										
Val	-0.324	0.735	0.942	0.927	0.315	0.949	0.917	1.000									
Met	-0.412	0.507	0.799	0.745	0.494	0.738	0.821	0.846	1.000								
Ile	-0.502	-0.129	0.035	0.022	-0.516	0.213	0.216	0.306	0.138	1.000							
Leu	-0.706	0.077	0.357	0.320	-0.241	0.409	0.644	0.639	0.554	0.685	1.000						
Tyr	-0.757	-0.474	-0.105	-0.169	-0.324	-0.126	0.216	0.158	0.290	0.487	0.775	1.000					
Phe	-0.349	-0.441	-0.391	-0.400	-0.935	-0.276	-0.146	-0.261	-0.562	0.479	0.214	0.252	1.000				
His	-0.622	0.296	0.642	0.587	-0.023	0.700	0.733	0.798	0.757	0.691	0.732	0.434	-0.004	1.000			
Lys	-0.541	-0.190	0.214	0.141	0.036	0.189	0.197	0.200	0.459	0.247	0.067	0.181	-0.153	0.582	1.000		
Arg	-0.335	0.624	0.878	0.832	0.535	0.801	0.852	0.870	0.973	0.002	0.450	0.132	-0.566	0.686	0.412	1.000	
Pro	0.500	0.961	0.740	0.784	0.665	0.725	0.503	0.597	0.440	-0.314	-0.082	-0.570	-0.578	0.100	-0.276	0.557	1.000

根据相关矩阵直观检验原则, 利用SPSS软件计算相关系数矩阵^[25], 如表4所示。氨基酸含量之间存在正相关也存在负相关, 并且多数氨基酸含量间的相关系数的绝对值大于0.5^[17], 表明氨基酸含量之间有较强相关性, 可以通过PCA的方法研究桑椹中游离氨基酸与品种间的关系。

2.4 PCA

表5 主成分的特征值和贡献率

Table 5 Eigenvalues of the principal components and their contribution and cumulative contribution

主成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
1	8.644	50.845	50.845
2	4.745	27.912	78.757
3	1.713	10.078	88.835

由表5可知, 前3个主成分的累计贡献率为88.835%, 基本上反映所有变量的原有信息, 因此, 选用前3个主成分作为数据分析的有效成分。

表6 主成分的特征向量与载荷矩阵

Table 6 Principal component eigenvectors and loading matrix

变量	名称	第1主成分		第2主成分		第3主成分	
		特征向量	载荷	特征向量	载荷	特征向量	载荷
x_1	Asp	-0.700	-0.238	-1.927	-0.884	0.275	0.210
x_2	Thr	2.284	0.777	-1.116	-0.512	0.446	0.341
x_3	Ser	2.845	0.968	-0.266	-0.122	0.124	0.095
x_4	Glu	2.784	0.947	-0.412	-0.189	0.195	0.149
x_5	Gly	1.382	0.470	-1.467	-0.673	-0.594	-0.454
x_6	Ala	2.784	0.947	-0.113	-0.052	0.318	0.243
x_7	Cys	2.648	0.901	0.503	0.231	0.196	0.150
x_8	Val	2.860	0.973	0.312	0.143	0.201	0.154
x_9	Met	2.666	0.907	0.333	0.153	-0.463	-0.354
x_{10}	Ile	0.453	0.154	1.659	0.761	0.411	0.314
x_{11}	Leu	1.473	0.501	1.602	0.735	0.242	0.185
x_{12}	Tyr	0.135	0.046	1.802	0.827	-0.275	-0.210
x_{13}	Phe	-1.302	-0.443	1.277	0.586	0.778	0.595
x_{14}	His	2.193	0.746	1.268	0.582	-0.039	-0.030
x_{15}	Lys	0.802	0.273	0.852	0.391	-0.834	-0.638
x_{16}	Arg	2.766	0.941	0.044	0.020	-0.375	-0.287
x_{17}	Pro	1.993	0.678	-1.475	-0.677	0.331	0.253

由表5、6可知, 第1主成分的贡献率占总变异信息的50.845%, 主要反映Ser、Val、Glu、Ala、Arg、Met和Cys的变异信息; 第2主成分的贡献率占总变异信息的27.912%, 主要反映Tyr、Ile和Leu的变异信息; 第3主成分的贡献率占总变异信息的10.078%, 主要反映Phe、Thr的变异信息。载荷值主要反映各变量与主成分之间的相关系数, 由表6可以看出, 第1主成分和Ser、Val、Glu、Ala高度正相关, 与Phe负相关, 对第1主成分贡献最大的是Ser、Val, 载荷量分别是0.968、0.973, 对第1主成分贡献最小的是Phe, 负荷量为-0.443, 故可将第1主成分命名为必需氨基酸因子; 第2主成分与Tyr、Ile和Leu正相关, 与Asp高度负相关, 对第2主成分贡献最大的是Tyr,

载荷量是0.827, 对第2主成分贡献最小的是Asp, 载荷量为-0.884, 故可将第2主成分命名为药用氨基酸因子; 第3主成分与Phe、Thr正相关, 与Lys负相关。对第3主成分贡献最大的是Phe, 载荷量是0.595, 对第3主成分贡献最小的是Lys, 载荷量为-0.638, 故可将第3主成分命名为营养氨基酸因子。这3个主成分的贡献因子包含了必需氨基酸因子、药用氨基酸因子和营养氨基酸因子。

2.5 综合评价

由于PCA中前3个主成分反映了17个指标变量信息的88.835%, 可知利用前3个主成分进行不同桑椹品种的游离氨基酸的评价是可行的, 可用 F_1 (必需氨基酸因子)、 F_2 (药用氨基酸因子)、 F_3 (营养氨基酸因子) 3个新的综合指标来替代原来的17个指标对桑椹氨基酸进行分析, 得到桑椹氨基酸成分的前3个主成分的线性关系式分别为:

$$F_1 = -0.700x_1 + 2.284x_2 + 2.845x_3 + 2.784x_4 + \dots + 2.193x_{14} + 0.802x_{15} + 2.766x_{16} + 1.993x_{17}$$

$$F_2 = -1.927x_1 - 1.116x_2 - 0.266x_3 - 0.412x_4 + \dots + 1.268x_{14} + 0.852x_{15} + 0.044x_{16} - 1.475x_{17}$$

$$F_3 = 0.275x_1 + 0.446x_2 + 0.124x_3 + 0.195x_4 + \dots - 0.039x_{14} - 0.834x_{15} - 0.375x_{16} + 0.331x_{17}$$

表7 10个果桑品种成熟桑椹的成分得分和综合得分
Table 7 Principal component scores and comprehensive scores of ripe fruits of 10 mulberry varieties

品种	F_1	F_2	F_3	F	得分排序
台湾一号	7.880	-0.817	0.573	4.319	1
镇椹一号	1.067	0.585	-0.089	0.785	2
大十	0.431	1.408	-1.651	0.502	3
丰果桑	-0.675	2.313	0.929	0.446	4
选100号	-1.166	0.992	1.252	-0.214	5
选20号	-1.699	1.208	1.155	-0.462	6
育721	-0.546	-0.266	-2.824	-0.716	7
中椹1号	-1.700	0.734	-0.316	-0.778	8
镇9106	-1.791	-0.589	0.589	-1.143	9
射阳3号	-1.800	-5.569	0.380	-2.737	10

以每个主成分所对应的特征值的方差贡献率 β_i 建立综合评价模型 $F=0.572F_1+0.314F_2+0.113F_3$, 计算各样本得分, 然后进行排序评价各个样本的氨基酸含量。标准化后得分如表7所示, 可以看出第1、2、3主成分得分最高的分别是台湾一号、丰果桑、选100号, 最低的分别是射阳3号、射阳3号、大十。计算得10个果桑品种成熟桑椹综合得分, 综合评价排序依次为台湾一号、镇椹一号、大十、丰果桑、选100号、选20号、育721、中椹1号、镇9106、射阳3号; 台湾一号的综合评价得分最高为4.319, 并且较大程度上超出其他品种桑椹的综合评价得分, 说明台湾一号的游离氨基酸综合质量较高, 射阳3号的综合评价得分最低为-2.737, 其游离氨基酸的综合质量较低; 除台湾一号、镇椹一号、大十、丰果桑以外, 其他

品种桑椹游离氨基酸含量的综合得分均为负, 表示这些品种果桑成熟桑椹游离氨基酸综合质量水平低于10个品种的平均水平。

3 结论

通过对10个果桑品种成熟桑椹游离氨基酸进行主成分分析, 从检出的17种游离氨基酸中提取了3个主成分。建立综合评价模型计算桑椹游离氨基酸含量的综合评价得分, 综合评价得分高低能表明桑椹品种主要氨基酸、必需氨基酸、药用氨基酸和呈味氨基酸等的综合情况。最终得出, 10个品种桑椹游离氨基酸综合评价得分从高到低分别为台湾一号、镇椹一号、大十、丰果桑、选100号、选20号、育721、中椹1号、镇9106、射阳3号, PCA的方法可以有效地比较10个果桑品种成熟桑椹中游离氨基酸综合质量。

国家种质镇江桑树圃10个果桑品种成熟桑椹之间游离氨基酸综合质量存在差异, 经比较可以筛选出游离氨基酸品质较优的品种: 台湾一号、镇椹一号和大十, 结合可溶性固形物考虑台湾一号和镇椹一号比较适合酿酒、制醋和发酵饮料。我国果桑品种繁多, 种植范围广泛, 可进一步扩大样本量, 如果需要筛选出综合品质好的果桑品种, 还需对其他营养成分进行综合分析, 才能为选择优质品种种植、加工及销售提供更全面的理论依据。

参考文献:

- [1] ERCISLI S, ORHAN E. Chemical composition of white (*Morus alba*), red (*Morus rubra*) and black (*Morus nigra*) mulberry fruits[J]. Food Chemistry, 2007, 103(4): 1380-1384. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.10.054.
- [2] 孙波, 周洪英, 李勇, 等. 桑椹成分研究进展[J]. 北方蚕业, 2010, 31(1): 4-8. DOI:10.3969/j.issn.1673-9922.2010.01.002.
- [3] KIRIMURA J, SHIMIZU A, KIRIMURA A, et al. Contribution of peptides and amino acids to the taste of foods[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1969, 17(4): 689-695. DOI:10.1021/jf60164a031.
- [4] EGYDIO A P M, SANTA C C, FLOH E I S, et al. Free amino acid composition of *Annona* (Annonaceae) fruit species of economic interest[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 45: 373-376. DOI:10.1016/j.indcrop.2012.12.033.
- [5] GUILLEN-CASLA V, ROSALES-CONRADO N, LEON-GONZALEZ M E, et al. Principal component analysis (PCA) and multiple linear regression (MLR) statistical tools to evaluate the effect of E-beam irradiation on ready-to-eat food[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2011, 24(3): 456-464. DOI:10.1016/j.jfca.2010.11.010.
- [6] CHUN M H, KIM E K, LEE K R, et al. Quality control of *Schizonepeta tenuifolia* Briq by solid-phase microextraction gas chromatography/mass spectrometry and principal component analysis[J]. Microchemical Journal, 2010, 95(1): 25-31. DOI:10.1016/j.microc.2009.09.009.

- [7] 何勇, 李晓丽, 邵咏妮. 基于主成分分析和神经网络的近红外光谱苹果品种鉴别方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(5): 850-853. DOI:10.3321/j.issn:1000-0593.2006.05.017.
- [8] 李武, 胡冰, 王明伟. 基于主成分分析和支持向量机的太赫兹光谱冰片鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(12): 3235-3240. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2014)12-3235-06.
- [9] 赵磊, 李继海, 朱大洲, 等. 5 种鹿茸营养成分的主成分分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(9): 2571-2575. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2010)09-2571-05.
- [10] 邓娜娜, 马永昆, 张龙, 等. 不同杀菌处理桑椹果醋香气质量的主成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(4): 172-177.
- [11] 陈诚. 桑椹品质特性分析与研究[D]. 南宁: 广西中医药大学, 2011.
- [12] 朱祥瑞, 杨逸文, 占鹏飞, 等. 桑椹采摘后白藜芦醇含量的变化[J]. 蚕桑通报, 2013, 44(1): 32-34. DOI:10.3969/j.issn.0258-4069.2013.01.009.
- [13] 中国农业科学院蔬菜花卉研究所. GB/T 12295—1990 水果、蔬菜制品: 可溶性固形物含量的测定: 折射仪法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1990.
- [14] 黄艳. 常见果蔬中游离氨基酸含量的测定[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(9): 4088-4089. DOI:10.3969/j.issn.0517-6611.2013.09.117.
- [15] 黄艳, 周琳, 苏梅清, 等. 野生毛葡萄改良新种NW196中游离氨基酸含量的测定[J]. 中国酿造, 2011, 30(6): 185-187. DOI:10.3969/j.issn.0254-5071.2011.06.053.
- [16] 陈桂平, 客绍英. 二倍体及四倍体菰蓝氨基酸含量的测定分析[J]. 中药材, 2011, 34(4): 506-508.
- [17] 时立文. SPSS 19.0统计分析从入门到精通[M]. 北京: 清华大学出版社, 2012: 146-305.
- [18] 张文霖. 主成分分析在SPSS中的操作应用[J]. 市场研究, 2006(12): 31-34. DOI:10.3969/j.issn.1672-4216.2005.12.009.
- [19] 何亮. 主成分分析在SPSS中的应用[J]. 山西农业大学学报(社会科学版), 2007 6(5): 20-22. DOI:10.3969/j.issn.1671-816X.2007.05.006.
- [20] 陈军辉, 谢明勇, 傅博强, 等. 西洋参中无机元素的主成分分析和聚类分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(7): 1326-1329. DOI:10.3321/j.issn:1000-0593.2006.07.035.
- [21] GHOSH D, CHATTOPADHYAY P. Application of principal component analysis (PCA) as a sensory assessment tool for fermented food products[J]. Journal of Food Science and Technology, 2012, 49(3): 328-334. DOI:10.1007/s13197-011-0280-9.
- [22] 薛敏, 高贵田, 赵金梅, 等. 不同品种猕猴桃果实游离氨基酸主成分分析与综合评价[J]. 食品工业科技, 2014, 35(5): 294-298.
- [23] 朱伟兴, 江辉, 陈全胜, 等. 梨可溶性固形物含量NIR与变量筛选无损检测[J]. 农业机械学报, 2010(10): 129-133.
- [24] 陈敏. 食品化学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2008: 126-136.
- [25] TCHABO W, MA Y, ENGMANN F N, et al. Effect of enzymatic treatment on phytochemical compounds and volatile content of mulberry (*Morus nigra*) must by multivariate analysis[J]. Journal of Food and Nutrition Research, 2015, 54(2): 128-141.