

# 基于多酚成分的猕猴桃产地溯源技术研究

窦培, 袁亚宏, 郭静, 岳田利, 赵旭博

(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100)

**摘要:** 为探讨多酚成分对于猕猴桃产地溯源的可行性, 采用高效液相色谱法测定河南西峡、陕西眉县、四川都江堰、湖北建始四个产地来源的猕猴桃样品中 23 种多酚物质的含量, 对数据进行单变量方差分析、主成分分析、K 近邻法分析、逐步判别分析, 并建立产地溯源模型。结果表明, 单变量方差分析和主成分分析无法有效地对猕猴桃产地进行区分; 采用 K 近邻法对猕猴桃进行产地区分, K 值为 3 时, 交叉检验总体验证正确率最高, 为 96.0%, 区分效果良好; 采用逐步判别分析筛选出 9 种对猕猴桃产地溯源最有效的多酚成分指标, 并建立判别模型, 判别效果理想, 回代检验的总体判别正确率、交叉检验总体验证正确率均为 100%。表明利用多酚成分结合适当的化学计量学方法对猕猴桃进行产地溯源是可行、有效的。

**关键词:** 猕猴桃; 多酚; 产地; K 近邻法; 逐步判别分析

文章编号: 1673-9078(2015)12-387-393

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.12.057

## Classification of Kiwi Fruits According to Their Geographical Origin Based on Polyphenolic Compound Profile

DOU Pei, YUAN Ya-hong, GUO Jing, YUE Tian-li, Zhao Xu-bo

(College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

**Abstract:** For the purpose of evaluating the possibility of identifying the geographical origin of kiwi fruits based on their polyphenolic profiles, the polyphenolic compounds of kiwi fruit samples from the Xixia of He'nan, the Meixian of Shaanxi, the Dujiangyan of Sichuan, and the Jianshi of Hubei province were determined by HPLC. The data were analyzed with a one-way analysis of variance (ANOVA), a principle component analysis (PCA), a K-nearest neighbors (KNN), and a stepwise linear discriminant analysis (SLDA). Subsequently, satisfactory classification models were proposed. The kiwi fruit samples could not be clearly classified by the one-way ANOVA and PCA analyses. The highest cross-validation rate of 96.0% was obtained when 3 was chosen as the K value. Nine polyphenolic compounds were introduced to the SLDA model, which had an overall correct classification rate and cross-validation (leave-one-out method) rate of 100%. These results demonstrate that the polyphenolic compound profiles could be successfully employed to classify the geographical origins of kiwi fruit if they are combined with the appropriate chemometric methods.

**Key words:** kiwi fruit; polyphenol; geographical origin; KNN; SLDA

猕猴桃属猕猴桃科 (*Actinidiaceae*)、猕猴桃属 (*Actinidia*), 浆果类水果, 在我国广泛栽培, 主产省份有陕西、河南、四川、贵州、湖北、湖南等。猕猴桃的品质、品牌、质量安全与其产地息息相关<sup>[1]</sup>。近年来, 人们对猕猴桃的品质和安全持续关注, 具有特色品牌商标的地理标志猕猴桃越来越受到市场青睐,

收稿日期: 2015-03-18

基金项目: 陕西省科学技术研究发展计划 (2014K13-15); 西北农林科技大学博士科研启动基金 (2013BSJJ081); 科技基础性工作专项 (2013FY113400)

作者简介: 窦培 (1992-), 女, 在读硕士, 研究方向为食品化学、营养与安全

通讯作者: 袁亚宏 (1971-), 女, 博士, 教授, 研究方向为食品工程高新技术、食品发酵工程及食品安全控制技术

但我国猕猴桃产业依然存在整体品质不高, 质量安全问题时有发生, 假冒名优产品的现象<sup>[2]</sup>, 不利于我国猕猴桃产业的快速健康发展。猕猴桃产地溯源技术的建立能够实现对原产地的确证, 保护地理标志产品, 促进公平竞争; 同时有利于实现对猕猴桃质量安全的全程管理, 在产品出现问题时能够及时召回, 保护消费者利益<sup>[3]</sup>。

多酚类物质是植物中的一类重要次级代谢产物, 对提高植物抗性, 增强植物对环境的适应能力有重要作用, 同时它能影响食品的感官特性 (如颜色、苦味、涩味) 和营养品质, 对人体来说, 植物源天然多酚成分的摄入能够降低患慢性病和退化性疾病的风险<sup>[4]</sup>。猕猴桃中的多酚类物质主要包括黄烷-3-醇类、羟基肉

桂酸类、黄酮醇(苷)类、羟基苯甲酸类等<sup>[5-6]</sup>,其组成和含量常常会受到品种、环境条件、成熟度、采收后储藏条件的影响<sup>[7-9]</sup>。目前已有研究表明,利用多酚类物质结合化学计量学方法可以实现对葡萄酒<sup>[10]</sup>、橄榄油<sup>[11]</sup>、咖啡<sup>[12]</sup>等的产地鉴定,但国内外尚未见以多酚类物质为指标对猕猴桃产地溯源的研究报道。

本研究通过 HPLC 测定不同产地猕猴桃中多酚类物质的含量,结合单变量方差分析、主成分分析、K 近邻法和逐步判别分析以探讨多酚类物质对猕猴桃产地溯源的可行性,建立猕猴桃产地溯源模型,为建立猕猴桃的产地溯源技术体系提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

本试验以 2013 年产猕猴桃为试材,猕猴桃样品来源区域涉及中国猕猴桃主产区:河南省的西峡县、陕西省的眉县、四川省的都江堰市和湖北省的建始县,涵盖品种为各产区相同的主栽品种海沃德、红阳,具体样品信息如表 1 所示。所有样品在猕猴桃商业成熟期时采收,采集的海沃德样品可溶性固形物含量为  $6.5 \pm 0.3$  Brix,红阳为  $7.1 \pm 0.3$  Brix。猕猴桃样品处理前,均贮藏于冷库(温度  $(0 \pm 1)$  °C、相对湿度 85%~90%)中。

表 1 猕猴桃样品信息

Table 1 The geographical origin of the kiwi fruit samples

省份	样本数	县(区)	采样品种(样本数)
河南	7	西峡	海沃德(4)、红阳(3)
陕西	6	眉县	海沃德(3)、红阳(3)
四川	6	都江堰	海沃德(3)、红阳(3)
湖北	6	建始	海沃德(3)、红阳(3)

### 1.2 主要仪器设备及试剂

#### 1.2.1 主要仪器设备

Welch Ultimate XB C18 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm particle size)。LC-20A 型高效液相色谱仪,配有 PDA 检测器 (SPD-M20A),日本 Shimadzu 公司; Agilent 1290 型超高压液相色谱仪,美国 Agilent 公司; impact HD 高分辨质谱仪,美国 Bruker Daltonics 公司; Milli-Q 超纯水仪,美国 Millipore 公司; RE-5205 旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂; AUV 十万分之一电子天平,日本 Shimadzu 公司; MCFD 真空冷冻干燥机,美国 SIM 公司; KQ-700GVDV 恒温超声波清洗器,昆山市超声波仪器有限公司; SHD-III 循环水多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司; HC-3018R 高

速冷冻离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司。

#### 1.2.2 主要试剂

冰乙酸(色谱纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;乙腈(色谱纯)和甲醇(色谱纯),美国 TEDIA 公司。

标准品:香草酸、表儿茶素、咖啡酸、阿魏酸、对香豆酸、芦丁、烟花苷、槲皮苷(≥98%, HPLC),均购自天津一方科技有限公司。

## 1.3 试验方法

### 1.3.1 猕猴桃样品前处理

取猕猴桃样品约 1 kg,清洗、去皮,使用打浆机快速打浆,得到猕猴桃果浆,果浆在 -40 °C 预冻 12 h 后,使用真空冷冻干燥机冻干(-54 °C,真空度 5 mTorr, 48 h),得到猕猴桃样品粉末,用于后续的多酚成分提取和测定。

### 1.3.2 猕猴桃多酚的测定

#### 1.3.2.1 猕猴桃多酚的提取

称取猕猴桃冻干粉样品 1.50 g,加入 20 mL 80% (V/V) 甲醇,在 25 °C 下超声波辅助提取 30 min, 8000 r/min 离心 10 min 后,取上清液,再使用 10 mL 80% 甲醇重复以上提取过程两次,合并上清液,37 °C 旋转蒸发 15 min,残余物用色谱甲醇重溶,定容至 5 mL。过 0.22 μm 滤膜后待测。

#### 1.3.2.2 猕猴桃多酚的检测条件

所使用色谱柱为 Welch Ultimate XB C18 column (250 mm×4.6 mm, 5 μm particle size)。流动相: A 为 2% 乙酸-水溶液, B 为 0.5% 乙酸-乙腈水(50:50, V/V) 溶液。梯度洗脱程序: 0~50 min, B 为 10%~55%; 50~60 min, B 为 55%~100%; 60~65 min, B 为 100%~10%; 65~80 min, B 为 10%。柱温: 30 °C; 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 20 μL。检测波长为: 280 nm (羟基苯甲酸类和黄酮-3-醇类)、320 nm (羟基肉桂酸类)、360 nm (黄酮醇苷类)<sup>[13]</sup>。

#### 1.3.2.3 猕猴桃多酚的定性和定量分析

猕猴桃多酚的定性分析:

采用 Agilent 1290 型超高压液相色谱仪和 impact HD 高分辨质谱仪进行检测,得到化合物离子的准确分子量和同位素峰型;使用 Data Analysis 软件及 Smart Formular™ 模块, SigmaFit 算法,结合分子量和同位素峰型对化合物进行分子式的预测,利用得到的分子式和吸收光谱特征对目标峰进行定性。除流动相 A 采用 0.5% 乙酸-水外,其他液相检测条件和 1.3.2.2 相同,分流比为 1:2 (质谱: 废液)。

高分辨飞行时间质谱采用 ESI 离子源(负离子检

测模式), 雾化气压力: 2.3 bar, 干燥气流速: 10 L/min; 干燥气温度: 280°C, 毛细管电压: 4500 V, 扫描范围: m/z: 50~1500, 使用甲酸钠溶液, 外标法校正。

#### 猕猴桃多酚的定量分析:

采用 1.3.2.2 中猕猴桃多酚的检测条件和日本 Shimadzu 公司的高效液相色谱仪及其组件进行检测和定量分析。采用外标法定量, 各个物质均按照其结构类似物定量分析, 其中, 黄烷-3-醇类以表儿茶素定量; 羟基苯甲酸类以香草酸定量; 羟基肉桂酸中咖啡酸及其衍生物以咖啡酸定量, 阿魏酸和芥子酸的衍生物以阿魏酸定量, 香豆酸的衍生物以对香豆酸进行定量; 黄酮醇(苷)类物质中, 芦丁、金丝桃苷、异槲皮苷按照芦丁进行定量, 槲皮苷按照槲皮苷进行定量, 烟花苷和阿福豆苷按照烟花苷进行定量。

#### 1.3.3 数据处理

采用 SPSS 17.0 进行数据处理, 以猕猴桃多酚含量为指标, 主要采用单变量方差分析、主成分分析、K 近邻法分析和线性判别分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 猕猴桃中的多酚成分

以 80% 甲醇做提取剂、猕猴桃冻干粉为材料, 共检出 23 种多酚物质, 包括 6 种黄烷-3-醇类物质, 1 种羟基苯甲酸类物质, 10 种羟基肉桂酸类物质和 6 种黄酮醇(苷)类物质。其中一个样品的液相图如图 1 所示。

猕猴桃样品中的黄烷-3-醇类物质的含量相对较高, 平均含量为 298.09 mg/kg DW, 主要包括原花青素二聚体 a、儿茶素、原花青素二聚体 b、表儿茶素、原花青素二聚体 c、原花青素三聚体; 羟基苯甲酸类物质仅有一种检出, 平均含量为 20.60 mg/kg DW; 而羟基肉桂酸类物质检出类别较多, 平均含量为 97.76 mg/kg DW, 其中包括 4 个咖啡酸葡萄糖苷的同分异构体、阿魏酸葡萄糖苷、咖啡酸双糖、香豆酸葡萄糖苷、芥子酸葡萄糖苷、咖啡酰奎宁酸和咖啡酸, 在这些物质中, 以咖啡酸葡萄糖苷 d 含量最高; 黄酮醇(苷)类物质则含量相对较低, 平均含量为 16.54 mg/kg DW, 包括芦丁、金丝桃苷、异槲皮苷、槲皮苷、烟花苷和阿福豆苷, 其中, 槲皮苷为主要的黄酮醇(苷)类物质。

### 2.2 单变量方差分析

不同产地猕猴桃样品中 23 种猕猴桃多酚含量情况如表 2 所示。通过单变量方差分析计算每个变量的

F 值, F 值越大, 对产地的区分效果越好, 以 F 值筛选出对猕猴桃产地区分最好的多酚指标。结果表明, F 值最大的变量是芦丁 ( $p < 0.001$ ), 但四川、湖北猕猴桃样品中芦丁含量无显著差异 ( $p > 0.05$ ), 平均含量分别为 2.39 mg/kg DW、2.16 mg/kg DW, 陕西、河南猕猴桃样品中芦丁含量无显著差异 ( $p > 0.05$ ), 平均含量分别为 1.58 mg/kg DW 和 1.36 mg/kg DW。单变量方差分析仅使用一个变量对产地进行区分, 单一的多酚成分对猕猴桃产地区分力不足, 这也和 Alonso-Salces R M<sup>[12]</sup>利用单变量方差分析对咖啡进行产地区分时所得到的结果类似。单变量方差分析法无法实现对猕猴桃产地的区分, 需要进行多变量的数据分析。

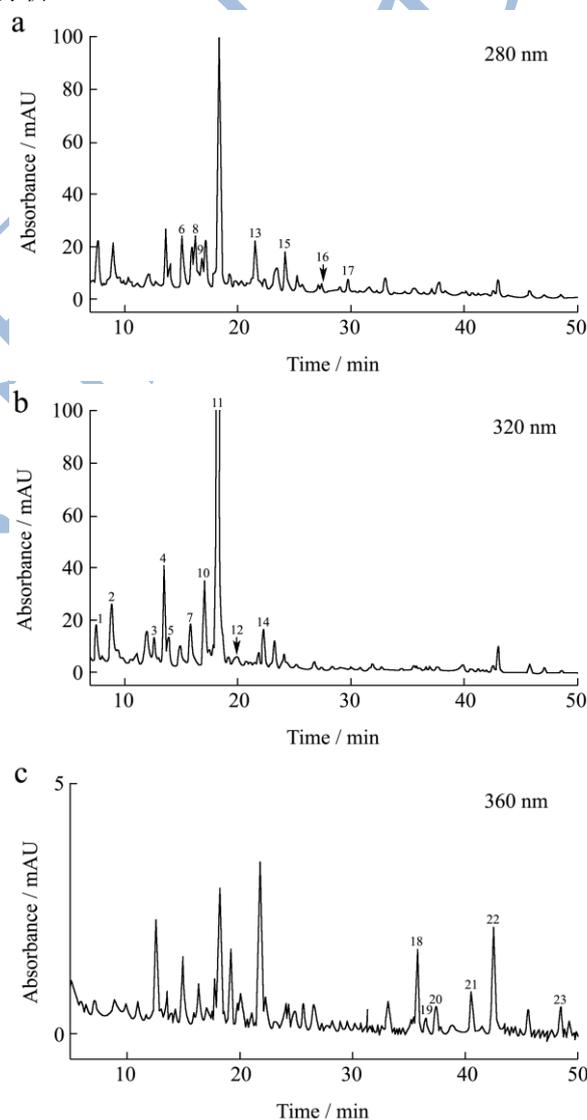


图 1 不同波长下猕猴桃样品的 HPLC 色谱图

Fig.1 HPLC chromatograms of kiwi fruit polyphenols at different wavelengths

注: (a) 280 nm: 6, 原花青素二聚体 a; 8, 三羟基苯甲酸; 9, 儿茶素; 13, 原花青素二聚体 b; 15, 表儿茶素; 16,

原花青素二聚体 b; 17, 原花青素三聚体。(b) 320 nm: 1, 10, 阿魏酸葡萄糖苷; 11, 咖啡酸葡萄糖苷 d, 12, 芥子酸葡萄糖苷; 2, 咖啡酸葡萄糖苷 a; 3, 咖啡酰奎宁酸; 4, 咖啡酸葡萄糖苷 b; 5, 香豆酸葡萄糖苷; 7, 咖啡酸葡萄糖苷 c; 14, 咖啡酸。(c) 360nm: 18, 芦丁; 19, 金丝桃苷; 20, 异槲皮苷; 21, 烟花苷; 22 槲皮苷, 23, 阿福豆苷。

表 2 不同产地猕猴桃多酚含量

Table 2 Polyphenol concentrations (mg/kg DW) of kiwi fruit samples from different geographical origins

多酚	河南省			陕西省		
	均值±标准差	极小值	极大值	均值±标准差	极小值	极大值
黄烷-3-醇类						
原花青素二聚体 <sup>a</sup>	41.39±26.90	11.54	80.39	29.28±20.10	9.92	49.18
儿茶素	70.80±8.76	56.94	81.09	46.47±4.50	38.39	51.07
原花青素二聚体 <sup>b</sup>	71.50±11.71	56.35	91.56	49.40±28.61	15.05	84.97
表儿茶素	66.29±25.96	38.84	99.36	48.27±34.17	15.41	86.23
原花青素二聚体 <sup>c</sup>	13.46±6.57	7.24	24.99	16.92±7.32	10.44	28.23
原花青素三聚体聚体	8.37±7.76	ND	18.42	10.25±11.26	ND	22.11
羟基苯甲酸类						
三羟基苯甲酸	18.46±6.92	11.40	29.87	28.01±21.09	7.48	48.44
羟基肉桂酸类						
咖啡酸双糖	6.19±2.56	3.40	9.50	5.65±3.76	1.64	10.34
咖啡酸葡萄糖苷 <sup>a</sup>	3.14±1.26	1.72	4.67	3.94±2.74	1.43	6.92
咖啡酰奎宁酸	4.38±2.94	1.38	8.30	4.15±3.02	1.18	7.95
咖啡酸葡萄糖苷 <sup>b</sup>	7.28±3.22	3.51	10.58	4.41±2.43	1.74	7.30
香豆酸葡萄糖苷	7.13±6.47	1.19	15.11	2.24±3.48	ND	8.99
咖啡酸葡萄糖苷 <sup>c</sup>	4.56±2.55	1.66	7.19	2.09±1.20	0.70	3.47
阿魏酸葡萄糖苷	5.07±0.50	4.36	5.55	3.09±0.25	2.77	3.32
咖啡酸葡萄糖苷 <sup>d</sup>	61.15±4.52	54.19	66.22	47.02±18.48	23.59	65.21
芥子酸葡萄糖苷	0.64±0.57	ND	1.69	0.30±0.33	ND	0.64
咖啡酸	1.45±0.85	0.34	2.78	0.60±0.36	ND	0.94
黄酮醇(苷)类						
芦丁	1.36±0.18	1.17	1.64	1.58±0.10	1.44	1.72
金丝桃苷	ND			0.20±0.22	ND	0.45
异槲皮苷	1.37±1.09	0.37	2.70	1.75±0.60	1.10	2.43
烟花苷	1.30±0.42	0.78	1.87	1.62±0.11	1.45	1.73
槲皮苷	7.23±5.42	2.15	13.10	10.67±6.05	4.86	18.50
阿福豆苷	1.01±0.48	0.38	1.47	0.94±0.49	0.42	1.54
四川省						
湖北省						
多酚	均值±标准差	极小值	极大值	均值±标准差	极小值	极大值
黄烷-3-醇类						
原花青素二聚体 <sup>a</sup>	65.12±36.64	26.07	104.02	107.31±51.48	55.94	180.71
儿茶素	103.21±62.02	35.92	166.08	143.02±14.64	125.45	163.86
原花青素二聚体 <sup>b</sup>	84.52±60.04	28.58	166.92	51.22±41.00	10.95	98.50
表儿茶素	68.12±37.07	36.16	123.73	50.50±29.08	23.49	79.73
原花青素二聚体 <sup>c</sup>	18.31±6.02	12.39	26.89	9.77±4.00	5.14	16.47
原花青素三聚体聚体	16.88±6.86	8.60	25.17	6.38±7.04	ND	14.37
羟基苯甲酸类						

转下页

接上页						
三羟基苯甲酸	21.57±4.68	16.49	27.69	14.72±1.40	13.40	17.45
羟基肉桂酸类						
咖啡酸双糖	6.66±3.78	3.05	10.58	5.74±2.07	3.57	8.38
咖啡酸葡萄糖苷 <sup>a</sup>	7.19±3.72	3.62	11.38	6.72±4.07	2.88	11.06
咖啡酰奎宁酸	6.85±2.69	4.04	11.40	12.09±6.61	5.48	19.75
咖啡酸葡萄糖苷 <sup>b</sup>	10.24±11.19	1.32	29.30	4.16±1.44	2.55	5.93
香豆酸葡萄糖苷	4.80±6.50	ND	15.86	5.63±3.10	3.38	11.59
咖啡酸葡萄糖苷 <sup>c</sup>	3.92±0.44	3.25	4.54	2.87±2.33	0.44	5.84
阿魏酸葡萄糖苷	4.79±2.76	1.89	8.64	4.19±0.50	3.54	5.05
咖啡酸葡萄糖苷 <sup>d</sup>	56.06±15.44	35.16	73.04	67.29±45.87	23.91	122.35
芥子酸葡萄糖苷	1.02±0.85	ND	2.00	1.96±0.62	1.10	2.82
咖啡酸	2.37±1.52	0.76	4.35	1.52±0.30	1.06	1.85
黄酮醇(苷)类						
芦丁	2.39±0.48	1.91	3.01	2.16±0.44	1.45	2.66
金丝桃苷	0.18±0.19	ND	0.36	0.33±0.36	ND	0.66
异槲皮苷	2.16±0.88	1.11	3.01	2.20±1.36	0.89	3.70
烟花苷	1.85±0.51	1.31	2.39	2.09±0.91	0.67	3.11
槲皮苷	11.25±4.79	5.57	15.60	10.59±7.45	3.44	17.76
阿福豆苷	1.69±1.19	0.53	3.14	0.98±0.67	0.28	1.81

### 2.3 主成分分析

由于存在多数金丝桃苷未检出的样品,因此分析时采用以除金丝桃苷外的其他 22 种多酚物质为分析变量(下同)。采用主成分分析方法,分析 22 种多酚成分对 25 份猕猴桃样品产地的区分效果。共提取 6 个主成分,总方差贡献率达到 94.31%。前三个主成分共解释了原始变量的 75.34%,其中,第一主成分解释了原始变量的 48.13%,主要综合了咖啡酸双糖、咖啡酸葡萄糖苷 a、咖啡酰奎宁酸、咖啡酸葡萄糖苷 b、香豆酸葡萄糖苷、三羟基苯甲酸、咖啡酸葡萄糖苷 d、芥子酸葡萄糖苷、原花青素二聚体 b、表儿茶素、原花青素二聚体 c、原花青素三聚体、异槲皮苷、槲皮苷和阿福豆苷的信息;第二主成分解释了原始变量的 16.54%,主要综合了原花青素二聚体 a、阿魏酸葡萄糖苷、芦丁、烟花苷的信息,第三主成分解释了原始变量的 10.67%,主要代表了儿茶素和咖啡酸的信息(表 3)。

利用第一、二、三个主成分的标准化得分绘制三维散点图(图未给出),来自不同产地的同一品种猕猴桃样品分布集中,相同产地的猕猴桃样品则距离较远。作为一种无监督的模式识别方法,主成分分析仅直观反映了样品中多酚成分的综合信息,而同一品种多酚成分的综合信息较为相似,相同品种的猕猴桃样品距离较近,致使主成分分析无法清晰识别产地对多酚成

分的影响信息,因而无法实现对猕猴桃产地来源的有效区分。猕猴桃的产地区分仍需要进一步的数据分析。

### 2.4 K 近邻法

以除金丝桃苷外的 22 种多酚成分含量为变量,采用 K 近邻法(KNN)对 25 份样本建立产地区分模型。分别选取 K 值为 3 和 5 并对结果进行交叉验证,根据最高的正确率以确定最佳 K 值<sup>[4]</sup>。结果表明, K 为 3 时,正确率最高。选取 K=3 建立产地溯源模型,交叉验证结果如表 4 所示。交叉验证总体正确率为 96.0%,仅有 1 个来自陕西的样品被误判为河南,其余样品均被正确区分。可以看出,多酚成分结合 K 近邻算法对猕猴桃产地的区分效果较好。

### 2.5 逐步判别分析

以除金丝桃苷外的其他 22 种多酚物质为分析变量,采用逐步判别分析方法(SLDA)筛选出对产地判别最为有效的多酚成分,建立猕猴桃产地的判别模型。以猕猴桃样品的产地为分类变量,以 22 种多酚成分的含量为自变量,以  $F \geq 2.00$  进入变量,  $F \leq 1.00$  剔除变量,共有 9 种多酚成分被引入判别模型。得到 3 个判别函数(DFs),DF1 解释了总方差的 63.95%,DF2、DF3 分别解释了总方差的 29.27%和 6.78%(表 5),三个判别函数标准化系数如表 6 所示。根据三个判别函数得分绘制三维散点图(图 2),可以看出,来自各个

产地的猕猴桃样品有各自的空间分布, DF1 既能够将陕西、四川、湖北三产地的猕猴桃样品两两区分开来, 也能将河南、四川、湖北的猕猴桃样品两两区分开, DF2、DF3 则能区分来自陕西和河南的猕猴桃样品。

表3 前3个主成分的特征向量值和累计方差贡献率

Table 3 The eigenvectors and cumulative variance of the first three principal components

指标	主成分		
	1	2	3
咖啡酸双糖	0.928	-0.158	0.093
咖啡酸葡萄糖苷 <sup>a</sup>	-0.746	0.472	0.236
咖啡酰奎宁酸	0.768	0.594	-0.028
咖啡酸葡萄糖苷 <sup>b</sup>	-0.667	0.395	-0.112
香豆酸葡萄糖苷	0.770	-0.040	0.109
原花青素二聚体 <sup>a</sup>	-0.046	0.877	0.002
咖啡酸葡萄糖苷 <sup>c</sup>	-0.691	-0.128	0.614
三羟基苯甲酸	-0.661	-0.078	-0.090
儿茶素	0.496	0.355	0.647
阿魏酸葡萄糖苷	-0.315	0.511	-0.215
咖啡酸葡萄糖苷 <sup>d</sup>	0.794	0.322	-0.093
芥子酸葡萄糖苷	0.725	0.471	0.305
原花青素二聚体 <sup>b</sup>	0.721	-0.140	0.416
咖啡酸	0.328	0.071	0.837
表儿茶素	0.895	-0.105	0.101
原花青素二聚体 <sup>c</sup>	0.623	-0.295	-0.081
原花青素三聚体	-0.848	0.115	0.268
芦丁	-0.341	0.694	0.219
异槲皮苷	0.899	0.278	-0.132
烟花苷	0.321	0.741	-0.478
槲皮苷	0.907	0.132	-0.213
阿福豆苷	-0.858	0.342	0.077
方差贡献率/%	48.126	16.544	10.673
累计方差贡献率/%	48.126	64.670	75.343

表4 不同产地来源猕猴桃样品的K近邻法区分结果

Table 4 Geographical origin-based classification of KNN for kiwi fruit samples

	产地	预测类别			
		河南	陕西	四川	湖北
交叉检验 计数	河南	7	0	0	0
	陕西	1	5	0	0
	四川	0	0	6	0
	湖北	0	0	0	6
验证正确率/%		100	83.33	100	100
总体验证正确率: 96.0%					

对判别模型检验, 回代检验整体判别正确率和交

叉检验(“leave-one-out”法)整体验证正确率均为100% (表7), 4个产地的猕猴桃样品全部正确区分。

表5 不同产地猕猴桃样品典型判别函数的特征值、解释方差和相关性

Table 5 Eigenvalues, explained variances and correlations of canonical discriminate functions for geographical origin based classification of kiwi fruit samples

函数	特征值	解释方差/%	累积方差/%	正则相关性
1	42.028	63.953	63.953	0.988
2	19.235	29.269	93.222	0.975
3	4.454	6.778	100	0.904

表6 不同产地猕猴桃样品的标准化典型判别函数系数

Table 6 Coefficients of standard canonical discriminate functions for geographical origin-based classification of kiwi fruit samples

	函数		
	1	2	3
咖啡酰奎宁酸	3.519	-0.427	-1.988
香豆酸葡萄糖苷	-1.270	-0.334	0.435
儿茶素	2.447	-0.121	0.621
阿魏酸葡萄糖苷	-0.385	-2.198	1.561
芥子酸葡萄糖苷	-0.140	-2.648	1.003
原花青素二聚体 <sup>b</sup>	-1.428	1.929	1.268
芦丁	0.917	1.643	-0.399
槲皮苷	-0.957	4.370	0.635
阿福豆苷	0.967	2.414	1.286

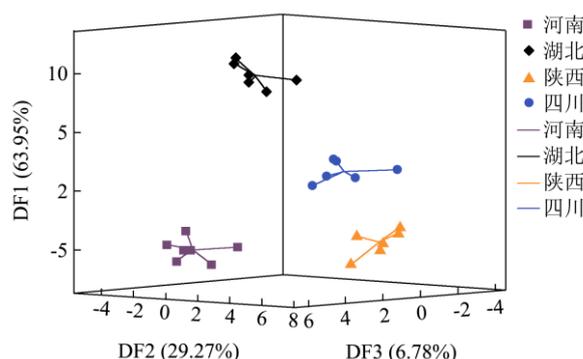


图2 不同产地来源猕猴桃样品的判别函数得分散点图

Fig.2 Scatter plot of discriminate function scores showing geographical origin-based classification of kiwi fruit samples

### 3 结论

不同产地的多酚成分存在一定差异, 但单变量方差分析和主成分分析均无法实现对猕猴桃的产地区分; K近邻法对猕猴桃的产地区分交叉检验验证正确率较高, 产地区分效果较好; 通过逐步判别分析, 9种对猕猴桃产地判别效果较好的多酚指标进入判别模

型, 所建立的判别模型对产地的判别效果较好, 回代检验总体判别正确率、交叉检验总体验证正确率均达到 100%。表明多酚成分可以作为猕猴桃产地溯源的指标, 多酚成分结合适当的化学计量学分析方法, 能够有效实现对猕猴桃的产地溯源。

表 7 不同产地来源猕猴桃样品的线性判别分析结果

Table 7 Geographical origin-based classification of SLDA for kiwi fruit samples

	产地	预测类别			
		河南	陕西	四川	湖北
回代检验	河南	7	0	0	0
	计数				
	陕西	0	6	0	0
	四川	0	0	6	0
	湖北	0	0	0	6
	判别正确率/%	100	100	100	100
总体判别正确率: 100%					
交叉检验	河南	7	0	0	0
	计数				
	陕西	0	6	0	0
	四川	0	0	6	0
	湖北	0	0	0	6
	验证正确率/%	100	100	100	100
总体验证正确率: 100%					

## 参考文献

- [1] 马奕颜,郭波莉,魏益民,等.植物源性食品原产地溯源技术研究进展[J].食品科学,2014,35(5):246-250  
MA Yi-yan, GUO Bo-li, WEI Yi-min, et al. An overview of analytical approaches for tracing the geographical origins of plant-derived foods [J]. Food Science, 2014, 35(5): 246-250
- [2] 霍尚一.猕猴桃产业发展的奇迹—新西兰猕猴桃的案例启示[J].生态经济,2011(5):131-135  
HUO Shang-yi. Miracles of New Zealand's kiwifruit industry development: case study of New Zealand's kiwifruit and its revelation[J]. Ecological Economy, 2011, (5): 131-135
- [3] 曾楚锋,张丽芬,徐娟娣,等.农产品产地溯源技术研究进展[J].食品工业科技,2013,34(6):367-371  
ZENG Chu-feng, ZHANG Li-fen, XU Juan-di, et al. Research progress in traceability technology about geographical origin of agricultural products[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(6): 367-371
- [4] Quideau S, Deffieux D, Douat - Casassus C, et al. Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(3): 586-621
- [5] Sun - Waterhouse D, Wen I, Wibisono R, et al. Evaluation of the extraction efficiency for polyphenol extracts from by - products of green kiwifruit juicing[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2009, 44(12): 2644-2652
- [6] Pinelli P, Romani A, Fierini E, et al. Characterisation of the polyphenol content in the Kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) exocarp for the calibration of a fruit - sorting optical sensor [J]. Phytochemical Analysis, 2013, 24(5): 460-466
- [7] Sârbu C, Naşcu-Briciu R D, Kot-Wasik A, et al. Classification and fingerprinting of kiwi and pomelo fruits by multivariate analysis of chromatographic and spectroscopic data [J]. Food Chemistry, 2012, 130(4): 994-1002
- [8] Krupa T, Latocha P, Liwińska A. Changes of physicochemical quality, phenolics and vitamin C content in hardy kiwifruit (*Actinidia arguta* and its hybrid) during storage [J]. Scientia Horticulturae, 2011, 130(2): 410-417
- [9] Ghasemnezhad M, Ghorbanalipour R, Shiri M A. Changes in physiological characteristics of kiwifruit Harvested at different maturity stages after cold storage [J]. Agriculturae Conspectus Scientificus (ACS), 2013, 78(1): 41-47
- [10] Jaitz L, Siegl K, Eder R, et al. LC-MS/MS analysis of phenols for classification of red wine according to geographic origin, grape variety and vintage[J]. Food chemistry, 2010, 122(1): 366-372
- [11] Lerma-García M, Lantano C, Chiavaro E, et al. Classification of extra virgin olive oils according to their geographical origin using phenolic compound profiles obtained by capillary electrochromatography [J]. Food Research International, 2009, 42(10): 1446-1452
- [12] Alonso-Salces R M, Serra F, Reniero F, et al. Botanical and geographical characterization of green coffee (*Coffea arabica* and *Coffea canephora*): chemometric evaluation of phenolic and methylxanthine contents [J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2009, 57(10): 4224-4235
- [13] Schieber A, Keller P, Carle R. Determination of phenolic acids and flavonoids of apple and pear by high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2001, 910(2): 265-273
- [14] 刘兴勇,林涛,刘宏程,等.基于水解氨基酸分析山羊肉的产地溯源[J].现代食品科技,2013,29(11):2788-2792  
LIU Xing-yong, LIN Tao, LIU Hong-cheng, et al. Distinguishment of goat meat geographical origin based on amino acids composition [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(11): 2788-2792