

复合小浆果果酒中的酚类物质及其抗氧化活性分析

王婷婷¹,苑伟²,李华^{1,3*},王华^{1,3*}

1(西北农林科技大学 葡萄酒学院,陕西 杨凌,712100) 2(山东黑尚莓生物技术发展股份有限公司,山东 烟台,264000)
3(陕西省葡萄与葡萄酒工程技术研究中心,陕西 杨凌,712100)

摘要 以4款不同原料配比的复合小浆果果酒为研究对象,研究复合果酒中各酚类物质含量及其保留率和抗氧化能力,并分析各酚类物质含量对ABTS、DPPH和羟基(·OH)这3种自由基清除力的影响。试验结果表明:与加入了红色小浆果(红树莓和红枸杞)的复合果酒相比,全部由黑色小浆果(黑桑葚、黑莓和黑加仑)酿造的复合果酒总酚、总类黄酮、总花色苷及黄酮醇和黄烷-3-醇含量更高,但总酚酸和鞣花单宁含量较低。其中总酚含量与ABTS自由基清除率($r=0.817$)、总酚酸和鞣花单宁含量与DPPH($r=0.950$ 和 $r=0.895$)和羟基(·OH)自由基清除率($r=0.769$ 和 $r=0.812$)呈强正相关性,这表明黑色小浆果复合果酒的ABTS自由基清除力与有红色小浆果加入的复合果酒DPPH和羟基(·OH)自由基清除力更佳。

关键词 小浆果;复合果酒;酚类物质;抗氧化能力

小浆果是一类营养活性成分含量丰富的健康水果,是居民日常摄入的营养膳食,可对人体健康产生一定益处^[1]。常见的小浆果包括在地中海国家大面积种植的树莓、黑莓等,还有如桑葚等原产于中国的小浆果,这些浆果含水率高,鲜果易变质,适合酿造商业果酒^[2-3]。在适量饮用的前提下,小浆果果酒中的营养活性成分可在机体内发挥抗氧化等功效,小浆果果酒中发挥抗氧化作用最主要的植物化学成分就是包括花色苷和鞣花单宁在内的各种酚类物质^[4-5],其中鞣花单宁是一种广泛存在于浆果中的天然酚类物质,最常见的鞣花单宁组分包括鞣花酸和聚合的sanguin H-6和lambertianin-C,通过酸水解,聚合的鞣花单宁发生酯键断裂基团重排,转化成鞣花酸^[5]。

目前大多数关于果酒的研究都是对单品种果酒成分的分析^[6-8],对几种水果酿造的复合果酒酚类物质与抗氧化活性的研究未见报道。与单品种果酒相比,复合小浆果果酒不仅可以通过调整原料比例减少外源糖酸的添加,丰富口感和香气复杂性,同时还可以提升果酒营养价值,最大程度满足人们对果酒感官和营养的需求。

基于上述原因,本试验测定不同原料配比的复合

小浆果果酒酚类物质含量及其自由基清除率,分析这些营养活性成分在果酒的保留率及自由基清除率的相关性,为复合小浆果果酒酚类物质抗氧化相关研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

试验材料为4款不同原料和配比的复合小浆果果酒,果酒原料为2016年不同月份采收的2种红色和3种黑色小浆果,其中红树莓和黑加仑产自黑龙江省尚志市,红枸杞产自宁夏回族自治区中卫市,黑桑葚产自四川凉山彝族自治州,黑莓产自江苏省连云港市。原料-40℃低温速冻后在-20℃低温冷藏,待全部采收后于9月初投料酿造。复合果酒配比按照山东黑尚莓生物技术开发股份有限公司复合果酒专利^[9]按一定质量百分数投料,4款复合小浆果果酒配比如表1所示。

表1 复合小浆果果酒配比
Table 1 The formula of compound small berry wine

编号	配比
A	红树莓:黑桑葚:黑莓:黑加仑:红枸杞=7:5:4:2:2
B	红树莓:黑桑葚:黑莓:黑加仑:红枸杞=7:6:5:1:1
C	黑桑葚:黑莓:黑加仑=3:1:1
D	黑桑葚:黑莓:黑加仑=13:4:3

酿造工艺如下:
去除杂质、破碎冻果→回温至5℃、按0.02 g/kg的比例添加果胶酶→再回温至10℃、按0.2 g/kg的比例添加酵母→15℃低温发酵→分离原酒、调硫(40 mg/L)、满罐储藏→自然

第一作者:硕士研究生(李华教授和王华教授为共同通讯作者, E-mail:lihuawine@nwfufu.edu.cn, wanghua@nwsuaf.edu.cn)。
基金项目:基于元素分析的酿酒葡萄品种媚丽[2017NY-107];
陕西省果业局鲜食葡萄与中国山葡萄复合葡萄酒的研发[2017NY-144]
收稿日期:2018-08-06,改回日期:2018-09-25

沉降倒罐下胶、酒泥压滤纸板过滤→不锈钢罐陈酿1年。

葡萄糖、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 KIO_3 、抗坏血酸、2,6-二氯酚、Folin-Ciocalteu 试剂、 Na_2CO_3 、 NaNO_2 、 AlCl_3 、 NaOH 、 KCl 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、水杨酸和芦丁(rutin, RE):分析纯,购于广州金华化学试剂有限公司;没食子酸(gallic acid, GAE)、原儿茶酸、绿原酸、儿茶素、香草酸、咖啡酸、丁香酸、表儿茶素、对香豆酸、反式阿魏酸、槲皮素、山奈酚和鞣花酸标准品:色谱纯,购自上海源叶生物技术有限公司;2,2'-联氨-双-(3-乙基-苯并噻唑啉-6-磺酸)二氨盐(ABTS)和1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH):分析纯,购于上海阿拉丁生物化学技术有限公司。

1.2 仪器与设备

PHS-3C 雷磁 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;磁力加热搅拌器,常州国华电器有限公司;FD-1C-50 冷冻干燥器,北京博医康实验仪器有限公司;RE52AA 旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;Cary60 UV-Vis 紫外分光光度计,安捷伦科技有限公司;LC-20A 高效液相色谱仪(SPD-M20A 检测器, SIL-20A 自动进样器及 CLASS-VP 工作站),日本岛津公司。

1.3 方法

1.3.1 原料酚类物质提取

准确称取定量各冻果样品冷冻干燥机中冻干,样品干燥后粉碎。取1g干粉于50mL离心管,加入20mL盐酸甲醇溶液[$V(\text{盐酸}):V(\text{甲醇}):V(\text{水})=1:600:400$],超声提取30min后离心10min,移取上清液,重复3次,合并上清液定容。

1.3.2 基本理化指标的测定

依据葡萄酒分析检验^[10],测定复合果酒的基本理化指标:酒精度采用密度瓶法;还原糖采用斐林试剂法,含量以葡萄糖计;滴定酸采用NaOH滴定法,含量以柠檬酸计;挥发酸采用NaOH滴定法,含量以醋酸计;总硫采用氧化法;维生素C采用2,6-二氯酚滴定法。

1.3.3 总酚、总类黄酮、总花色苷和鞣花单宁的测定

总酚采用Folin-Ciocalteu法测定^[11],含量以没食子酸表示。总类黄酮采用 NaNO_2 - AlCl_3 分光光度法测定^[12],含量以芦丁表示。总花色苷采用pH示差法测定^[13],含量以矢车菊素-3-葡萄糖苷(cyanidin-3-glucoside, C3G)表示。鞣花单宁采用HPLC测定^[14],样品前处理方法为将待测样与盐酸甲醇[$V(\text{甲醇}):V(\text{盐酸})=9:1$]等体积混合,85℃水解8h。

1.3.4 单体酚的测定

单体酚采用HPLC测定^[15]。酒样前处理为酒样、乙酸乙酯与乙腈以体积比为5:5:1混合,离心后移取上清液,重复3次,使用旋转蒸发仪将合并的有机系蒸干,用甲醇溶解。色谱条件:Phenomenex Luna C₁₈色谱柱(250mm×4.6mm×5μm);柱温30℃;流速1.0mL/min;流动相:(A)为1%乙酸水溶液,(B)为50%乙腈水溶液(含1%乙酸);洗脱梯度程序:0~3min,10%;3~15min,10%~15%B;15~25min,15%~50%B;25~35min,50%~60%B;35~45min,60%~80%B;45~50min,80%B;50~55min,80%~10%B;进样量20μL;260nm处检测槲皮素和山奈酚,280nm波长处监测没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、香草酸、丁香酸、儿茶素和表儿茶素,320nm处检测绿原酸、咖啡酸、对香豆酸和阿魏酸。

1.3.5 抗氧化活性的测定

抗氧化活性分别采用ABTS、DPPH和羟基($\cdot\text{OH}$)自由基清除率的方法进行测定,ABTS和DPPH自由基清除率方法参照梁莎等^[16],羟基($\cdot\text{OH}$)自由基清除率测定方法参照SROKA等^[17]。酒样测定吸光值为 A_i ,用甲醇代替酒样测对照值为 A_c ,自由基清除率的计算公式如式(1)。

$$\text{自由基清除率}/\% = \left(\frac{1 - A_i}{A_c} \right) \times 100 \quad (1)$$

公式(1)中: A_i ,酒样吸光值; A_c ,对照吸光值。

1.3.6 数据处理

以上试验均重复测定3次。数据结果采用Excel 2007 绘制图表;SPSS 20.0 的Turkey 检验确定组间差异显著性,不同小写字母表示差异显著;采用Pearson 相关性分析方法检验并得出变量之间的相关系数($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 小浆果果实原物理化指标

表2为5种果实原料的物理化指标。黑桑葚糖酸比最高,其次是红枸杞,红树莓、黑莓和黑加仑的糖酸比均较低。黑色小浆果加入果胶酶后的出汁率均在78%以上,红色小浆果的出汁率在50%~60%之间。红枸杞和黑桑葚鲜果的维生素C含量均显著高于其他3种小浆果。酚类物质方面,黑桑葚总酚、总类黄酮和总花色苷含量均位于5种原料之首,其他2种黑色小浆果(黑加仑和黑莓)酚类物质含量全部高于红色小浆果。5种浆果中只有红树莓和黑莓含鞣花单宁,黑莓鲜果的鞣花单宁含量是红树莓的1.38倍。

表 2 果实原料理化指标

Table 2 The physicochemical indexes of the raw material

原料	采收 时间	还原糖/ (g·L ⁻¹)	滴定酸/ (g·L ⁻¹)	糖酸比	出汁率/ %	维生素 C/ (mg·100 g ⁻¹)	总酚/	总类黄酮/	总花色苷/	鞣花单宁/ (mg·100 g ⁻¹)
							(mg·100 g ⁻¹) GAE)	(mg·100 g ⁻¹) RE)	(mg·100 g ⁻¹) G3C)	
红树莓	2016.08	65.44±2.02 ^e	15.94±0.56 ^b	4.11±0.04 ^c	62.39±1.86 ^b	22.60±0.42 ^d	154.75±1.32 ^d	207.09±0.68 ^d	12.62±0.55 ^e	38.55±2.91 ^b
红枸杞	2016.04	120.61±2.22 ^b	6.14±0.56 ^d	19.75±2.26 ^b	53.63±1.79 ^c	72.22±0.48 ^a	128.28±1.13 ^c	183.61±1.06 ^e	18.56±0.41 ^d	—
黑桑葚	2016.04	156.87±2.48 ^a	4.47±0.18 ^e	35.14±1.93 ^a	79.54±2.50 ^a	54.16±0.56 ^b	642.26±4.41 ^a	727.26±3.98 ^a	56.98±0.50 ^a	—
黑莓	2016.07	66.53±2.58 ^d	14.21±0.66 ^c	4.69±0.39 ^c	78.55±2.50 ^a	20.96±0.12 ^e	235.70±2.29 ^e	301.72±3.16 ^c	46.41±0.45 ^b	53.11±0.83 ^a
黑加仑	2016.08	75.89±1.51 ^c	19.03±0.94 ^a	4.00±0.24 ^c	80.94±1.94 ^a	26.94±0.47 ^c	357.55±3.57 ^b	428.93±3.62 ^b	35.04±0.24 ^c	—

注:不同小写字母表示差异显著(P<0.05)

2.2 复合小浆果果酒理化指标及营养活性成分保留率

表 3 为复合小浆果果酒的理化指标,可以看出红树莓、黑桑葚、黑莓、黑加仑和红枸杞 5 种原料酿造的复合小浆果果酒(A 和 B)与黑桑葚、黑莓和黑加仑酿造的复合小浆果果酒(C 和 D)相比,酒精度略低而残糖较高(均高于 4.0 g/L)。C 和 D 的滴定酸含量显著低于 A 和 B,这些说明可以通过调整复合果酒原料减少外源糖酸的添加。4 款酒样挥发酸和总硫分别低于 GB 15037—2006 中规定的 1.2 g/L 和 GB

2758—2005 的 250 mg/L。C 和 D 的维生素 C 的含量均高于 A 和 B,相同原料不同配比的酒样维生素 C 含量差异不显著。C 和 D 的总酚和总类黄酮含量显著高于 A 和 B,同时 D 酒样的总酚含量显著高于其他小浆果复合果酒,而 D 的总类黄酮含量与 C 没有显著差异。黑色小浆果占比高的总花色苷含量较多,D 酒样总花色苷含量远高于其他。由于仅红树莓与黑莓中含有鞣花单宁,因此它们占比较高的复合果酒 A 和 B 鞣花单宁含量更高。

表 3 复合小浆果果酒理化指标

Table 3 The physicochemical indexes of compound small berry wine

酒样	酒精度/% (v/v)	残糖/ (g·L ⁻¹)	滴定酸/ (g·L ⁻¹)	挥发酸/ (g·L ⁻¹)	总硫/ (mg·L ⁻¹)	维生素 C/ (mg·L ⁻¹)	总酚/ (mg·L ⁻¹ GAE)	总类黄酮/ (mg·L ⁻¹ RE)	总花色苷/ (mg·L ⁻¹ G3C)	鞣花单宁/ (mg·L ⁻¹)
A	11.95±0.07 ^d	4.23±0.03 ^a	10.61±0.02 ^a	0.27±0.01 ^a	85.38±1.03 ^d	48.42±2.88 ^{bc}	1 663.00±48.00 ^c	2 184.50±21.38 ^b	102.14±3.53 ^c	101.05±7.57 ^b
B	12.04±0.12 ^c	4.19±0.04 ^b	10.20±0.01 ^b	0.27±0.00 ^a	120.26±1.71 ^b	44.47±2.49 ^c	1 404.00±12.00 ^d	2 082.94±18.24 ^c	187.09±3.53 ^b	117.57±6.55 ^a
C	12.11±0.08 ^b	2.97±0.03 ^c	9.08±0.02 ^c	0.22±0.01 ^b	125.43±1.32 ^a	55.74±3.79 ^{ab}	2 072.67±65.67 ^b	3 083.72±12.54 ^a	197.53±5.86 ^b	59.25±0.98 ^c
D	12.67±0.13 ^a	2.76±0.06 ^d	8.24±0.04 ^d	0.29±0.01 ^a	108.45±0.99 ^c	62.30±3.88 ^a	2 586.33±53.67 ^a	3 074.90±10.38 ^a	303.99±4.28 ^a	60.76±1.56 ^c

注:不同小写字母表示差异显著(P<0.05)

经过计算复合果酒与加权后的果实原料营养活性成分含量的比值得出复合果酒中营养活性成分保留率,由表 4 可知维生素 C 的平均保留率仅为 13.52%,果实冷藏与果汁压榨酿造及陈酿过程可能对维生素 C 产生了较大的负面影响^[18-21]。

表 4 营养活性成分保留率 单位:%

Table 4 Retention rates of nutritional and bioactive components

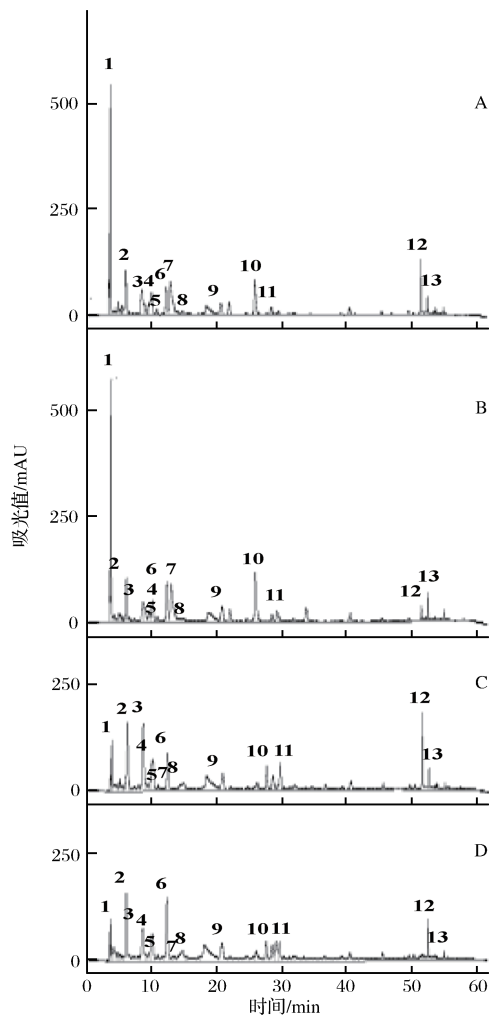
酒样	维生素 C	总酚	总类 黄酮	总花 色苷	鞣花 单宁	平均 值
A	13.70	50.29	54.94	28.72	42.73	38.07
B	12.81	40.26	49.97	49.23	44.94	39.44
C	13.25	41.11	52.92	39.16	56.54	40.60
D	14.34	39.70	51.45	58.98	57.93	44.48
平均值	13.52	42.84	52.32	44.02	50.54	

同时果实冷藏与果酒酿造及陈酿对不同酚类物质产生了不同程度影响^[22-23],复合果酒总酚、总类黄酮、总花色苷和鞣花单宁的平均保留率分别为

42.84%、52.32%、44.02% 和 50.54%,4 种复合果酒的平均保留率大小为:D>C>B>A。

2.3 复合小浆果果酒单体酚含量

图 1 是复合小浆果果酒单体酚的 HPLC 色谱图,可以看出 A 和 B 没食子酸、咖啡酸和对香豆酸含量显著高于 C 和 D。C 和 D 原儿茶酸和绿原酸含量显著高于 A 和 B。表 5 是复合小浆果果酒单体酚含量,将 HPLC 检测到复合小浆果果酒的酚酸分为羟基苯甲酸和羟基肉桂酸 2 类,这 4 款酒样的羟基苯甲酸平均含量为 85.78 mg/L,羟基肉桂酸平均为 16.40 mg/L,比例约为 5:1,说明复合果酒中羟基苯甲酸,特别是没食子酸和原儿茶酸占总酚酸含量比重较大。复合果酒的羟基苯甲酸含量大小为:B>A>C>D,羟基肉桂酸含量大小为:A>B>C>D,由此可知从整体上看 A 和 B 的总酚酸含量显著高于 C 和 D,C 总酚酸含量显著高于 D。HPLC 检测到复合果酒单体类黄酮分为黄酮醇和黄烷-3-醇,黄酮醇含量大小



1-没食子酸;2-原儿茶酸;3-绿原酸;4-儿茶素;5-对羟基苯甲酸;6-香草酸;7-咖啡酸;8-丁香酸;9-表儿茶素;10-对香豆酸;11-阿魏酸;12-槲皮素;13-山奈酚

图1 复合小浆果果酒单体酚 HPLC 色谱图
Fig. 1 HPLC chromatogram of individual phenol of compound small berry wine

为:C>A>D>B,黄烷-3-醇含量大小为:C>D>B>A,C 中黄酮醇和黄烷-3-醇含量显著高于其他 3 款复合果酒,与原料相同的 D 相比,黄酮醇和黄烷-3-醇含量仍高出 27.02% 和 27.45%。

2.4 复合小浆果果酒自由基清除率

复合小浆果果酒的抗氧化活性较强,图 2 是 4 款复合小浆果果酒的自由基清除率的比较,可以看出复合小浆果果酒 ABTS 自由基清除能力最强,清除率均在 77% 以上,DPPH 次之,羟基(·OH)最弱。同时可以看到复合果酒 ABTS 自由基清除能力差异并不显著,仅 D 的自由基清除率显著高于其他酒样。4 款复合果酒的 DPPH 和羟基(·OH)自由基清除能力差异显著,A 和 B 自由基清除率显著高于 C 和 D 酒样。相同原料的酒样羟基(·OH)自由基清除率没有显著差异,所有酒样 DPPH 自由基清除率都有显著差异,大小为:B>A>C>D,与总酚酸含量趋势一致。

2.5 复合小浆果果酒酚类物质含量与自由基清除率相关性

复合小浆果果酒酚类物质与抗氧化活性关系密切,表 6 是复合果酒酚类物质与自由基清除率的相关性。复合小浆果果酒中总酚与总类黄酮、总花色苷以及黄酮醇和黄烷-3-醇含量呈强的正相关($r>0.6$),与总酚酸和鞣花单宁呈极强的负相关性($|r|>0.8$)。ABTS 自由基清除率与总酚呈极强正相关性($r=0.817$),DPPH 和羟基(·OH)自由基清除率与总酚、总类黄酮、总花色苷均为极强负相关性,与总酚酸和鞣花单宁则均呈极强正相关。C 和 D 总酚含量较高,因此它们 ABTS 自由基清除率较高,A 和 B 总酚酸和鞣花单宁含量较高,因此它们 DPPH 和羟基(·OH)自由基清除率较高。

表 5 复合小浆果果酒单体酚含量
Table 5 Individual phenols of compound small berry wine

出峰序号			单体酚含量/(mg·L ⁻¹)			
			A	B	C	D
酚酸	1	没食子酸	50.66±2.46 ^b	57.19±1.97 ^a	11.69±0.47 ^{cd}	9.33±0.43 ^d
	2	原儿茶酸	36.46±1.04 ^b	36.99±1.41 ^b	64.75±3.13 ^a	60.26±0.95 ^a
	5	对羟基苯甲酸	2.26±0.31 ^c	4.32±0.37 ^a	2.26±0.32 ^c	2.61±0.07 ^b
	8	丁香酸	0.36±0.06 ^d	0.57±0.02 ^c	1.60±0.04 ^b	1.80±0.04 ^a
		合计	89.74±2.40 ^b	99.07±2.78 ^a	80.30±2.82 ^c	74.00±1.91 ^d
羟基肉桂酸	3	绿原酸	3.90±0.30 ^c	2.81±0.14 ^d	6.67±0.31 ^a	4.76±0.16 ^b
	6	香草酸	3.93±0.48 ^c	4.67±0.12 ^c	6.33±0.13 ^b	7.58±0.55 ^a
	7	咖啡酸	6.43±0.12 ^a	6.68±0.23 ^a	0.65±0.01 ^b	0.73±0.02 ^b
	10	对香豆酸	2.00±0.17 ^a	2.25±0.09 ^a	1.03±0.04 ^b	1.22±0.08 ^b
	11	阿魏酸	0.94±0.04 ^{ab}	0.69±0.02 ^b	1.19±0.17 ^a	1.14±0.17 ^a
合计			17.20±0.72 ^a	17.11±0.34 ^b	15.88±0.67 ^c	15.42±0.59 ^d
总酚酸			106.94±2.79 ^b	116.17±2.99 ^a	96.17±2.15 ^c	89.43±2.50 ^d

续表 5

	出峰序号	酚类化合物	单体酚含量/(mg · L ⁻¹)			
			A	B	C	D
类黄酮	12	槲皮素	29.00 ± 0.22 ^b	7.53 ± 0.35 ^d	35.97 ± 0.46 ^a	26.83 ± 0.29 ^c
	13	山奈酚	0.42 ± 0.02 ^c	0.98 ± 0.05 ^a	0.86 ± 0.03 ^b	0.06 ± 0.02 ^d
		合计	29.42 ± 0.24 ^b	8.51 ± 0.35 ^d	36.83 ± 0.43 ^a	26.88 ± 0.32 ^c
	4	儿茶素	32.50 ± 1.21 ^d	37.25 ± 2.21 ^c	72.12 ± 0.65 ^a	51.33 ± 1.28 ^b
	9	表儿茶素	2.83 ± 0.10 ^b	3.06 ± 0.12 ^a	3.29 ± 0.26 ^a	3.37 ± 0.13 ^a
		合计	35.33 ± 1.31 ^d	40.30 ± 2.33 ^c	75.40 ± 0.39 ^a	54.70 ± 1.38 ^b
黄酮醇 + 黄烷-3-醇			64.75 ± 1.09 ^d	48.81 ± 2.40 ^c	112.24 ± 0.50 ^a	81.58 ± 1.21 ^b

注:不同小写字母表示差异显著(P<0.05)。

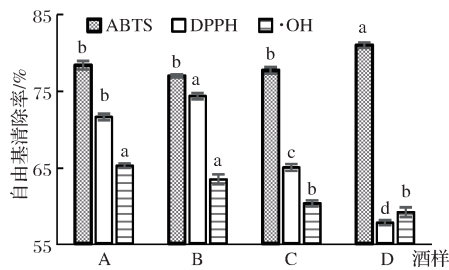


图 2 复合小浆果果酒自由基清除率

Fig. 2 Free radical scavenging rate of compound small berry wine

注:不同小写字母表示差异显著(P<0.05)

3 结论

黑色小浆果酿造的复合果酒维生素 C、总酚、总类黄酮、总花色苷以及黄酮醇和黄烷-3-醇含量高于有红色小浆果加入的复合果酒,D 的配比更佳;红树莓和黑莓酿造的复合果酒总酚酸和鞣花单宁含量较高,B 的配比更佳。相同原料条件下 B 和 D 配比的复合果酒营养活性成分保留率也更高。复合果酒中总酚含量与 ABTS 自由基清除率、总酚酸和鞣花单宁含量与 DPPH 和羟基(·OH)自由基清除率极强正相

表 6 酚类物质与自由基清除率相关系数

Table 6 Correlation coefficients of phenol contents and free radical scavenging rate

	总酚	总类黄酮	总花色苷	黄酮醇 + 黄烷-3-醇	总酚酸	鞣花单宁	ABTS	DPPH	· OH
总酚	1								
总类黄酮	0.900 **	1							
总花色苷	0.785 **	0.702 *	1						
黄酮醇 + 黄烷-3-醇	0.620 *	0.872 **	0.290	1					
总酚酸	-0.957 **	-0.922 **	-0.657 *	-0.734 **	1				
鞣花单宁	-0.889 **	-0.974 **	-0.605 *	-0.887 **	0.948 **	1			
ABTS	0.817 **	0.537	0.642 *	0.183	-0.783 **	-0.527	1		
DPPH	-0.989 **	-0.907 **	-0.813 **	-0.624 *	0.950 **	0.895 **	-0.795 **	1	
· OH	-0.822 **	-0.890 **	-0.866 **	-0.653 *	0.769 **	0.812 **	-0.480	0.860 **	1

注: * 显著相关(P<0.05); ** 极显著相关(P<0.01)

关,因此全部以黑色小浆果酿造的复合果酒 ABTS 自由基清除能力较强,以红树莓为主要酿造原料的复合果酒 DPPH 和羟基(·OH)自由基清除能力较强。试验表明复合小浆果果酒酚类物质对抗氧化活性具有显著影响,改变原料及配比可以显著影响复合果酒各酚类物质含量及其抗氧化能力,这为复合果酒满足感官要求的前提下根据营养需求确定最佳原料和配比提供了一定的理论依据。

参 考 文 献

[1] XIAO T, GUO Z, BI X, et al. Polyphenolic profile as well as anti-oxidant and anti-diabetes effects of extracts from freeze-dried black raspberries [J]. Journal of Functional

Foods, 2017,31:179 – 187.
[2] JOHNSON M H, MEJIA E G D. Comparison of chemical composition and antioxidant capacity of commercially available blueberry and blackberry wines in Illinois[J]. Journal of Food Science, 2012, 77(1):141 – 148.
[3] SANTOS R O, TRINDADE S C, MAURER L H, et al. Physicochemical, antioxidant and sensory quality of brazilian bueberry wine[J]. Anais Da Academia Brasileira De Ciencias, 2016, 88(3):1 557.
[4] INIGO A, ORTIZ J, HERMOSGUTIERREZ I, et al. Color, ellagitannins, anthocyanins, and antioxidant activity of Andean blackberry (Rubus glaucus Benth.) wines [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2012, 60(30): 7 463.
[5] CLIFFORD M N, SCALBERT A. Ellagitannins-nature,

- occurrence and dietary burden[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2000, 80(7):118–125.
- [6] 翁芳华,陈建业,温鹏飞,等. 蓝莓酒中11种酚酸的高效液相色谱测定[J]. *食品科学*, 2006, 27(9):223–226.
- [7] 王家利,杨晓清,陈亮,等. 红树莓果与发酵酒香气成分变化[J]. *中国酿造*, 2013, 32(3):61–66.
- [8] 王滢雪,刘雪平,孙翔宇,等. RP-HPLC法同时测定果酒中13种酚类化合物[J]. *酿酒科技*, 2016(7):103–108.
- [9] 苑伟,刘明磊. 一种具有生物学功效的复方树莓酒及其生产方法:中国, 201410079677.9[P]. 2014-05-28.
- [10] 王华. 葡萄酒分析检验[M]. 北京:中国农业出版社, 2011.
- [11] JAYAPRAKASHA G K, NEGI P S, ANANDHARA-MAKRISHNAN C, et al. Chemical composition of turmeric oil—a byproduct from turmeric oleoresin industry and its inhibitory activity against different fungi [J]. *Zeitschrift Fur Naturforschung section C A Journal of Biosciences*, 2001, 56(2):40–44.
- [12] 聂继云,吕德国,李静,等. 分光光度法测定苹果果实总黄酮含量的条件优化[J]. *果树学报*, 2010, 27(3):466–470.
- [13] LEE G D, KIM J O, JOO G J, et al. Optimum conditions for the extraction of effective substances from the stem of *Opuntia ficus-indica* [J]. *Food Science & Biotechnology*, 2005, 14(2):190–195.
- [14] 曾玩娴. HPLC法测定白兰地中鞣花酸[J]. *酿酒科技*, 2012(4):112–113.
- [15] 姜莉,王玉堂. 高效液相色谱法同时测定黑米酒中11种酚类物质[J]. *中国酿造*, 2014, 33(2):134–137.
- [16] 梁莎. “媚丽”葡萄酒抗氧化性的研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2012.
- [17] SROKA Z. Antioxidative and antiradical properties of plant phenolics [J]. *Zeitschrift Fur Naturforschung section C A Journal of Biosciences*, 2005, 60(11/12):833–843.
- [18] 包海蓉,程裕东,俞骏,等. 冻藏温度对桑椹品质影响的研究[J]. *食品科学*, 2006, 27(12):130–133.
- [19] 葛玉萍,曹有龙,许兴,等. 枸杞鲜果采后品质变化初探[J]. *北方园艺*, 2008(5):227–229.
- [20] DE A B, GONZALEZ E M, CANO M P. Ellagic acid, vitamin C, and total phenolic contents and radical scavenging capacity affected by freezing and frozen storage in raspberry fruit [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2000, 48(10):4565–4570.
- [21] 姚敏,谭书明,张少才,等. 刺梨干酒发酵前后有效成分变化[J]. *食品与发酵工业*, 2014, 40(10):123–127.
- [22] TURKBEN C, SARIBURUN E, DEMIR C, et al. Effect of freezing and frozen storage on phenolic compounds of raspberry and blackberry cultivars [J]. *Food Analytical Methods*, 2010, 3(3):144–153.
- [23] 黄晓杰,刘禹嘉,田雪瑛,等. 桑葚酒不同发酵阶段品质及抗氧化物质的变化[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(21):119–122.

Analysis of phenolics and their antioxidant activities in compounded small berry wines

WANG Tingting¹, YUAN Wei², LI Hua^{1,3 *}, WANG Hua^{1,3 *}

1(College of Enology, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

2(Heishangmei Biotechnology Development Co. Ltd, Yantai 26400, China)

3(Shanxi Engineering Research Center for Viti-Viniculture, Yangling 712100, China)

ABSTRACT The contents of phenolic substances in compounded small berry wines made from different raw materials in four different ratios, as well as their retention rates and antioxidant capacities were studied. Meanwhile, the effects of each phenolic on free radical scavenging capacity of ABTS, DPPH and hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) were also analyzed. The results showed that in comparison to compounded wines made from red small berries, total phenol, total flavonoid, total anthocyanin, flavonol and flavanol contents in compounded wines made from black small berries were higher, while total phenolic acid and ellagitannin contents showed opposite results. Total phenolic content showed a strong positive correlation with ABTS free radical scavenging rate ($r=0.817$). Additionally, total phenolic acid and ellagitannin contents showed positive correlations with DPPH free radical scavenging rate ($r=0.950$ and $r=0.895$, respectively) and hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) free radical scavenging rate ($r=0.769$ and $r=0.812$, respectively). This indicated that black small berry wine had better ABTS free radical scavenging capacity, and compounded small berry wine with red berries had better DPPH and hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) radical scavenging capacity.

Key words small berry; compound wine; phenolics; antioxidant activity