

许九红,王修俊,聂黔丽,等. 基于两次发酵法遵义特色泡辣椒游离氨基酸组成的主成分分析及综合评价[J]. 食品工业科技, 2024, 45(3): 262–269. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030280

XU Jiuhong, WANG Xiujun, NIE Qianli, et al. Principal Component Analysis and Comprehensive Evaluation of Free Amino Acid Composition of Zunyi Characteristic Pickled Peppers Based on Two-fermentation Method[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(3): 262–269. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030280

· 分析检测 ·

基于两次发酵法遵义特色泡辣椒游离氨基酸组成的主成分分析及综合评价

许九红^{1,2}, 王修俊^{1,2,3,*}, 聂黔丽^{1,2}, 李佳敏^{1,2}, 胡荣念^{1,2}, 张 露^{1,2}

(1. 贵州大学酿酒与食品工程学院, 贵州贵阳 550025;

2. 贵州省发酵工程与生物制药重点实验室, 贵州贵阳 550025;

3. 贵州大学辣椒产业技术研究院, 贵州贵阳 550025)

摘要: 为探究两次发酵技术对泡辣椒品质的影响, 以两次发酵遵义特色泡辣椒为研究对象, 通过测定分析其脆度、色泽、氨基酸态氮、游离氨基酸差异, 并采用味道强度值 (taste activity value, TAV)、主成分分析 (principal component analysis, PCA) 进行综合评价, 明确泡辣椒中游离氨基酸的含量、组成与呈味的多样性。结果表明: 4 种泡辣椒 (新鲜、传统自然一次发酵 30 d、两次发酵、传统自然一次发酵 150 d) 中氨基酸态氮含量分别为 0.05、0.17、0.24、0.18 g/100 g, 两次发酵特色泡辣椒的氨基酸态氮含量最高, 且脆度保持较好, 色泽鲜红。在 4 个样品中分别检测出 13、15、16、15 种氨基酸, 呈味特性表现为鲜味氨基酸>甜味氨基酸>苦味氨基酸, 其中谷氨酸对泡辣椒风味的影响最大, TAV 值为 9.67~45.67。通过主成分分析提取 3 个主成分, 累积方差贡献率高达 98.584%, 能较好地反映出样品中游离氨基酸的综合信息, 其中谷氨酸、苏氨酸、缬氨酸、甲硫氨酸、异亮氨酸、组氨酸、精氨酸、甘氨酸、半胱氨酸、亮氨酸、酪氨酸对泡辣椒滋味影响程度最大, 并由各个主成分的综合得分得到遵义特色泡辣椒综合得分最高。综合评价发现两次发酵遵义特色泡辣椒相较于新鲜与传统自然一次发酵泡辣椒中游离氨基酸的综合品质更好, 此为泡辣椒发酵技术的改进及泡辣椒风味的人工控制提供理论基础。

关键词: 两次发酵法, 遵义特色泡辣椒, 游离氨基酸, 品质分析, 主成分分析

中图分类号: TS255.54

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)03-0262-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030280



本文网刊:

Principal Component Analysis and Comprehensive Evaluation of Free Amino Acid Composition of Zunyi Characteristic Pickled Peppers Based on Two-fermentation Method

XU Jiuhong^{1,2}, WANG Xiujun^{1,2,3,*}, NIE Qianli^{1,2}, LI Jiamin^{1,2}, HU Rongnian^{1,2}, ZHANG Lu^{1,2}

(1. School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Provincial Key Laboratory of Fermentation Engineering and Biopharmacy, Guiyang 550025, China;

3. Industrial Technology Institute of Pepper, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: In order to explore the influence of twice fermentation technology on the quality of pickled peppers, the differences in crispness, color, amino acid nitrogen and free amino acids were measured and analyzed by two-fermentation of Zunyi characteristic pickled peppers, and the taste activity value (TAV), principal component analysis (PCA) were used to evaluate the content, composition and flavor diversity of free amino acids in pickled capsicum. The results showed that the amino acid nitrogen content in the four kinds of pickled peppers (fresh, traditional natural primary fermentation for 30 d,

收稿日期: 2023-03-28

基金项目: 贵州省科技计划重点项目 (黔科合支撑 [2022] 重点 010 号); 贵州省朝天椒产业集群建设项目 (黔农财 [2022] 89 号)。

作者简介: 许九红 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学, E-mail: 2366454147@qq.com。

* 通信作者: 王修俊 (1965-), 男, 本科, 教授, 研究方向: 食品安全、食品发酵技术, E-mail: 775298123@qq.com。

twice fermented, traditional natural primary fermentation for 150 d) were 0.05, 0.17, 0.24, 0.18 g/100 g respectively, and the amino acid nitrogen content of the twice fermented peppers was the highest, and the brittleness remained good and the color was bright red. All samples contained 13, 15, 16 and 15 kinds of amino acids respectively, the flavor characteristics were umami amino acid>sweet amino acid>bitter amino acid, and glutamic acid had the greatest effect on the flavor of pickled pepper, with TAV values ranging from 9.67~45.67. Three principal components were extracted by principal component analysis, and the cumulative variance contribution rate was as high as 98.584%, which could better reflect the comprehensive information of free amino acids in the sample, it was found that glutamic acid, threonine, valine, methionine, isoleucine, histidine, arginine, glycine, cysteine, leucine and tyrosine had the greatest influence on the taste of pickled pepper, and the comprehensive score of each principal component obtained the highest comprehensive score of Zunyi characteristic pickled pepper. The comprehensive evaluation found that the quality of free amino acids in Zunyi characteristic pickled pepper was better than that of fresh and traditional natural pickled peppers, which provided a theoretical basis for the improvement of pickled pepper fermentation technology and the artificial control of pickled pepper flavor.

Key words: two-fermentation method; Zunyi characteristic pickled pepper; free amino acids; quality analysis; principal component analysis

辣椒(*Capsium annum* L.)是一种全球种植和消费的辛香蔬菜作物^[1],富含辣椒素、维生素 C、多酚等营养成分^[2-4],具有抗菌、除湿、祛寒等功效^[5],鉴于全球对辣椒的高商业需求,辣椒的加工方式也越来越多样化,可发酵、炒制、干燥等^[6],其中泡辣椒作为西南地区特有的调味佳品^[7],以其独特的风味、鲜嫩的口感和增食欲、助消化的功效深受广大消费者的喜爱。

游离氨基酸(free amino acids, FAAs)作为主要的味觉活性化合物之一,不仅是一种重要的营养物质,同时也是重要的呈香物质,表现出鲜、甜、酸、苦及涩等味感,这些味感形成了食物丰富的味觉层次^[8-11]。因此,明确泡辣椒中游离氨基酸种类、含量以及呈味特性,对提高泡辣椒加工制品的营养与品质具有重要意义。近年来,已有学者对泡辣椒中的风味成分变化^[12-14]、发酵菌剂制备^[15]、发酵技术进行了大量研究^[16-17],但由于泡辣椒是地方特色食品,作坊式生产居多,目前大多以传统自然一次发酵法为主,发酵周期长,发酵过程不稳定,导致产品品质差异大^[18],从而制约了泡辣椒的工业化生产。而遵义特色泡辣椒是首先通过传统自然一次发酵的高盐环境解决泡辣椒半成品的脆度、色泽等问题,使首次发酵工艺可控化且能达到更好的保鲜效果,进一步通过接菌二次强化发酵明显缩短发酵周期,提升泡辣椒半成品的品质和风味,从而有效解决了遵义泡辣椒传统自然一次发酵加工技术中泡辣椒品质不稳定,风味不足以及潜在的食品安全问题。但是目前对于两次发酵遵义特色泡辣椒风味品质的文献报道甚少,对于进一步推动两次发酵技术广泛应用于辣椒加工行业缺乏足够的数据和理论支撑。

为此本研究以遵义新鲜红辣椒为原料,以本团队前期研究得到的特色泡辣椒最佳两次发酵工艺为基础,比较分析遵义特色泡辣椒发酵过程中脆度、色泽、氨基酸态氮及游离氨基酸的综合变化,并运用主成分分析两次发酵泡辣椒中游离氨基酸的品质,以期两次发酵技术实际应用提供更全面的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

遵义新鲜红辣椒 花溪区农贸市场;食盐、蔗糖 食品级,花溪区沃尔玛超市;氯化钙、D-异抗坏血酸钠、氢氧化钠、酚酞、邻苯二甲酸氢钾 食品级,连云港景悦食品配料有限公司;氨基酸混合标准品 日本和光药业株式会社;浓盐酸、氢氧化钠、酚酞、邻苯二甲酸氢钾、磺基水杨酸(均为分析纯)、钙标准溶液、甲醛(36%~38%) 天津科密欧化学试剂有限公司;戊糖乳杆菌 Lps5106、植物乳杆菌 Lpm5122、发酵乳杆菌 LF-8002^[19] 发酵菌种均选自本研究团队前期分离保存的优势菌株。

FA2002B 型电子精密天平 上海越平科学仪器有限公司;S-433D 氨基酸自动分析仪 日本日立公司;Allegra X Centrifuge 冷冻离心机 Beckman Coulter;CT310K 物性测定仪 北京盈盛恒泰科技有限责任公司;全自动 HP-2136 便携式色差仪 上海临嘉科教仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 泡辣椒的制备 操作要点:将遵义新鲜红辣椒(CG)清洗晾干后进行传统自然一次发酵(料液比 1:1.5, 17% 食盐、0.5% 氯化钙、0.01% D-异抗坏血酸钠)得到传统自然一次发酵 30 d 泡辣椒半成品(SF-1);在此基础上分别进行处理,沿用上述工艺发酵得到传统自然一次发酵 150 d 泡辣椒(SF-2);另进行脱盐处理,使泡辣椒半成品品质在较好可接受度的基础上,控制其盐含量在 7%~8% 后进行二次强化发酵,控制戊糖乳杆菌 Lps 5106、植物乳杆菌 Lpm 5122、发酵乳杆菌 LF-8002 配比为 2:1:1,接种量 6%,发酵温度为 30 ℃,强化发酵 64 h 得到遵义特色发酵泡辣椒(EF)。工艺流程如图 1 所示。

1.2.2 脆度测定 参照张甫生等^[20]的方法,并稍作改动,采用物性测定仪测定,用硬度表征样品脆度,将辣椒切分成 2 cm×2 cm 左右大小,选用 TA41 探头,

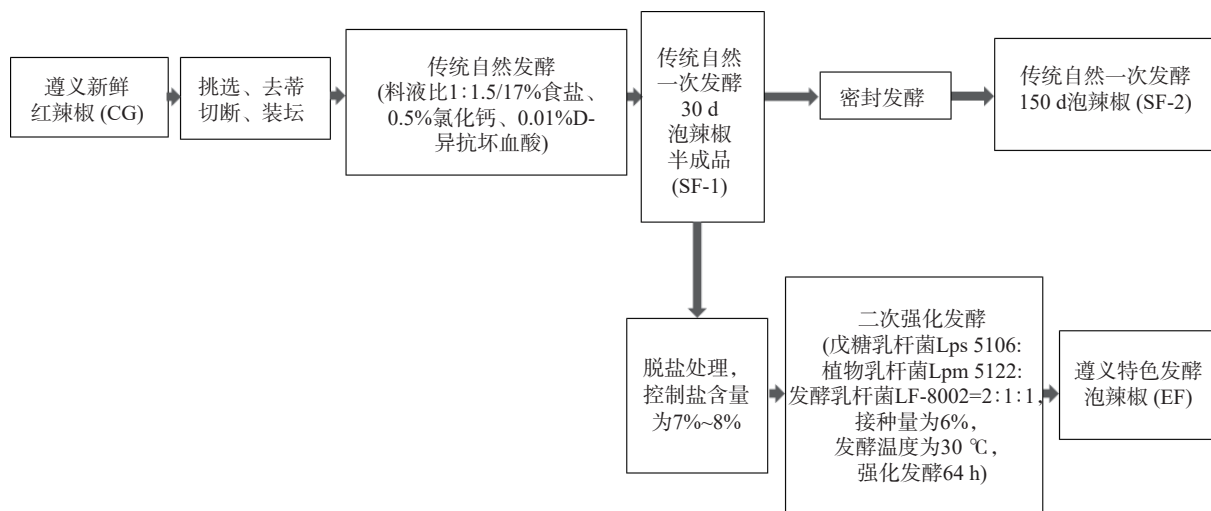


图1 遵义特色泡辣椒的制备工艺流程

Fig.1 Preparation process of Zunyi characteristic bubble pepper

操作模式选择压缩返回模式, 预测试速度 1 mm/s, 测试速度 1 mm/s, 测试后速度 1 mm/s, 压缩比 25%, 压缩力 5 g。平行测定 8 次, 取其平均值作为样品脆度。

1.2.3 色泽测定 使用基于 CIE L^* 、 a^* 、 b^* 均匀色系统的全自动便携式色差仪对泡辣椒进行色泽的测定, 平行测定 10 次, 取其平均值。 ΔE 为色差, 表示所测样品与新鲜红辣椒样品之间的色泽的差值, ΔE 值越小则泡辣椒色泽损失越小。

$$\Delta E = \sqrt{(L - L^*)^2 + (a - a^*)^2 + (b - b^*)^2}$$

式中: L 、 a 、 b : 分别为新鲜红辣椒样品的亮度值、红绿度值、黄蓝度值; L^* 、 a^* 、 b^* : 分别为样品亮度值、红绿度值、黄蓝度值。

1.2.4 氨基酸态氮测定 参考 GB 5009.235-2016《食品中氨基酸态氮的测定》测定。

1.2.5 游离氨基酸的测定 参考何春霞等^[21]的方法, 取一定量的辣椒样品匀浆, 然后准确称取 1.00 g 左右样品, 用 50 mL 0.01 mol/L 盐酸超声浸提 30 min; 然后将其摇匀后过滤, 准确吸取滤清液 2 mL 于离心管中, 加入 2 mL 8% 磺基水杨酸将其混匀静置 15 min 后离心 (10000 r/min, 10 min), 将离心后的上清液过 0.45 μm 滤膜后上机氨基酸自动分析仪检测, 每组实验做 3 个平行, 计算平均值和标准偏差。

1.3 数据处理

利用 Excel 2010、SPSS 26.0 软件对数据分析, Origin 2018 对图形进行绘制, 在相同条件下对每个指标的测定次数不少于 3 次, 数据记录方式为平均数 $\pm$ 标准差 (mean $\pm$ SD), 用不同小写字母表示 $P < 0.05$ 的差异显著性。

2 结果与分析

2.1 泡辣椒中的基本理化指标含量测定分析

脆度、色泽及氨基酸态氮含量与氨基酸虽无直接关系, 但是可以衡量泡辣椒发酵情况, 是反映发酵产品品质的重要特征指标之一, 结果如表 1 所示。

表1 泡辣椒中的基本理化指标

Table 1 Physicochemical indicators of pickled pepper

样品	脆度(g)	ΔE	氨基酸态氮(g/100 g)
CG	2671.78 $\pm$ 0.23 ^a	0 $\pm$ 0.00 ^d	0.05 $\pm$ 0.021 ^c
SF-1	2612.87 $\pm$ 0.34 ^{ab}	1.67 $\pm$ 0.061 ^c	0.17 $\pm$ 0.034 ^b
EF	2578.00 $\pm$ 0.04 ^{ab}	1.76 $\pm$ 0.251 ^b	0.24 $\pm$ 0.02 ^a
SF-2	2509.00 $\pm$ 0.13 ^b	1.84 $\pm$ 0.043 ^a	0.18 $\pm$ 0.023 ^b

注: 同列不同字母表示相同测定指标, 不同实验组之间存在的显著性差异 ($P < 0.05$)。

由表 1 可知, 泡辣椒在发酵过程中脆度逐渐降低, 首次发酵 150 d 后泡辣椒脆度降至 2509.00 $\pm$ 0.13 g, 较新鲜辣椒降低 6.09%, 而两次发酵泡辣椒脆度为 2578.00 $\pm$ 0.04 g, 降低 3.51%, 减少了泡辣椒组织在发酵过程中由于食盐高渗作用易发生过度软化的现象, 从而保证了泡辣椒的脆性口感。 ΔE 值在发酵过程中逐渐增加, 首次发酵 30 d 后泡辣椒半成品 ΔE 值为 1.67 $\pm$ 0.061, 150 d 后 ΔE 值增加至 1.84 $\pm$ 0.043, 较 30 d 色泽损失 9.24%, 两次发酵特色泡辣椒 ΔE 值为 1.76 $\pm$ 0.251, 较 30 d 色泽损失 5.39%, 表明两次发酵泡辣椒的颜色变化不如其他样品明显, 色泽能较好地保持鲜红。氨基酸态氮在一定程度上可以反映辣椒原料中蛋白质分解程度, 能反映泡辣椒中氨基酸和小分子肽的总体水平, 是体现泡辣椒中鲜味物质的重要指标^[22]。其中传统自然一次发酵 150 d 泡辣椒中的氨基酸态氮含量在传统自然发酵一次发酵 30 d 的基础上仅增加 0.01 g/100 g, 主要原因是处于高盐环境会抑制微生物的生长, 同时也会抑制水解酶的水解反应^[23]。而遵义特色泡辣椒中氨基酸态氮含量达到 0.24 g/100 g, 较新鲜辣椒和传统自然一次发酵 30 d 分别增加 0.19、0.07 g/100 g, 主要是因为脱盐处理解除了高盐环境的抑制作用, 在乳酸菌的作用下乳酸菌分泌的蛋白水解酶会促进水解蛋白的生成, 而发酵环境的酸化会导致水解蛋白水解成多肽和氨基酸, 进而提高氨基酸态氮含量的增加^[24], 说明二次强化发酵可显著提高泡辣椒中鲜味物质含量。

2.2 泡辣椒中的游离氨基酸组成及含量变化分析

游离氨基酸的组成、含量及呈味特性对泡辣椒色、香、味的形成具有重要作用。对 4 种样品中游离氨基酸的种类及含量进行检测分析, 结果如表 2 所示。

表 2 自然与两次发酵特色泡辣椒中游离氨基酸组成
Table 2 Free amino acid composition of characteristic pickled pepper with natural and two-fermentation

氨基酸名称	含量(mg/g)			
	CG	SF-1	EF	SF-2
天冬氨酸(Asp) ^a	0.55±0.03 ^d	1.34±0.14 ^c	3.21±0.21 ^a	1.54±0.24 ^b
苏氨酸(Thr) ^{ab}	0.26±0.01 ^c	0.79±0.05 ^b	1.35±0.22 ^a	0.75±0.05 ^b
丝氨酸(Ser) ^b	0.14±0.13 ^c	1.00±0.02 ^b	2.88±0.04 ^a	1.01±0.02 ^b
谷氨酸(Glu) ^a	2.90±0.06 ^d	8.33±0.16 ^b	13.7±0.09 ^a	4.82±0.26 ^c
甘氨酸(Gly) ^b	0.18±0.16 ^c	0.41±0.14 ^a	0.17±0.34 ^b	0.36±0.14 ^a
丙氨酸(Ala) ^b	0.47±0.09 ^d	1.43±0.05 ^a	0.74±0.12 ^c	0.97±0.07 ^b
半胱氨酸(Cys)	—	—	0.11±0.01 ^a	—
缬氨酸(Val) ^{ac}	0.48±0.06 ^c	0.96±0.03 ^a	0.92±0.02 ^a	0.74±0.14 ^b
甲硫氨酸(Met) [*]	—	0.25±0.14 ^a	0.23±0.10 ^a	0.21±0.28 ^a
异亮氨酸(Ile) [*]	1.34±0.06 ^d	0.81±0.18 ^b	0.40±0.03 ^d	0.69±0.06 ^c
亮氨酸(Leu) [*]	0.79±0.23 ^d	1.23±0.01 ^a	0.51±0.12 ^c	0.87±0.15 ^b
酪氨酸(Tyr) ^c	0.25±0.15 ^c	0.59±0.26 ^a	0.23±0.13 ^c	0.43±0.31 ^{ab}
组氨酸(His) ^b	0.19±0.01 ^c	0.62±0.13 ^a	0.52±0.03 ^a	0.32±0.01 ^b
赖氨酸(Lys) [*]	0.27±0.18 ^c	0.65±0.08 ^a	0.37±0.04 ^b	0.60±0.01 ^a
精氨酸(Arg) ^c	—	0.87±0.05 ^a	0.74±0.01 ^a	0.64±0.04 ^{ab}
脯氨酸(Pro) ^b	0.16±0.34 ^c	0.30±0.01 ^b	0.42±0.12 ^a	0.28±0.11 ^b
必需氨基酸含量(EAA)	3.14±0.54 ^c	4.69±0.49 ^a	3.78±0.53 ^b	3.86±0.69 ^b
总氨基酸含量(TAA)	7.98±1.51 ^c	19.58±1.45 ^b	26.5±1.63 ^a	14.23±1.89 ^b

注: * 为必需氨基酸, a 为鲜味氨基酸, b 为甜味氨基酸, c 为苦味氨基酸, —表示未检出; 同一行中不同字母表示存在显著性差异($P<0.05$)。

由表 2 可知, 传统自然一次及两次发酵遵义特色泡辣椒中共检测出天冬氨酸(Asp)、苏氨酸(Thr)、丝氨酸(Ser)、谷氨酸(Glu)、甘氨酸(Gly)、丙氨酸(Ala)、半胱氨酸(Cys)、缬氨酸(Val)、甲硫氨酸(Met)、异亮氨酸(Ile)、亮氨酸(Leu)、酪氨酸(Tyr)、组氨酸(His)、赖氨酸(Lys)、精氨酸(Arg)、脯氨酸(Pro)等 16 种游离氨基酸, 与尹小庆等^[25]报道结果一致。在 4 种辣椒中分别检测到 13、15、16、15 种氨基酸, 其中包括 Thr、Val、Met、Ile、Leu、Lys 6 种必需氨基酸, 与 Chen 等^[11]的检测结果相类似。从表 2 可以看出, 不同泡辣椒中游离氨基酸的种类及含量存在较明显差异, 在发酵过程中 TAA 变化范围为 7.98~26.50 mg/g, 其中两次发酵特色泡辣椒中游离氨基酸的种类为 16 种, TAA 含量达到最高为 26.5 mg/g, 且 Cys 仅在两次发酵特色泡辣椒中检测出; 传统自然一次发酵 30、150 d 泡辣椒的 TAA 含量次之, 分别为 19.58、14.23 mg/g; 新鲜辣椒中游离氨基酸的含量最低为 7.98 mg/g。相对于新鲜辣椒, 自然及两次强化发酵特色泡辣椒中游离氨基酸的种类及含量均显著增加($P<0.05$), 与之前对发酵糖菜的研究相似^[26], 本研究中 His 含量在发酵前期增加, 在自然发酵 30 d 后逐渐下降, 鉴于游离氨基酸是乳酸菌生长的必要组成部分, 发酵后期 His 含量的降低

可能是由于乳酸菌的作用^[11]。

2.3 呈味氨基酸分析

泡辣椒口感清脆鲜爽, 与其所含丰富的呈味游离氨基酸有关。由图 2 可知, 各泡辣椒的呈味氨基酸组成轮廓相似, 其中贡献最大的是鲜味氨基酸(flavor amino acid, FLA), 其次为甜味氨基酸(sweet amino acid, SAA), 苦味氨基酸(bitter amino acid, BAA)最低, 与张婷等^[27]的研究报道一致。两次发酵特色泡辣椒的模式图面积最大, 说明所含呈味氨基酸普遍高于其他样品。FLA 相对含量为 3.45~16.91 mg/g, 两次发酵特色泡辣椒含量最高, 可达 16.91 mg/g, 占 TAA 总量的 63.81%, 其中 Asp 及 Glu 两类鲜味氨基酸阈值较低, Glu 的含量明显高于其他氨基酸, 其在泡辣椒中的主要呈味特点是鲜爽带甜^[28], 能在一定程度上缓解苦涩味, 对两次发酵特色泡辣椒良好滋味的形成具有明显的提升作用。SAA 相对含量为 1.21~5.56 mg/g, 其中两次发酵特色泡辣椒最高, 可达 5.56 mg/g, 占总量的 20.98%, Thr、Ser 主要表现为鲜爽甘甜的滋味特征。传统自然一次发酵 30 d 泡辣椒中 BAA 含量最高, 可达 3.04 mg/g, 占总量的 15.53%。由表 2 及图 2 可知, 两次发酵特色泡辣椒中的 TAA、EAA、FLA 及 SAA 含量均最高, 这是由于在二次强化发酵过程中除了蛋白质分解作用产生氨基酸外, 还可通过乳酸菌将泡辣椒中的可溶性物质转化为氨基酸, 从而使泡辣椒氨基酸总量升高^[26]。

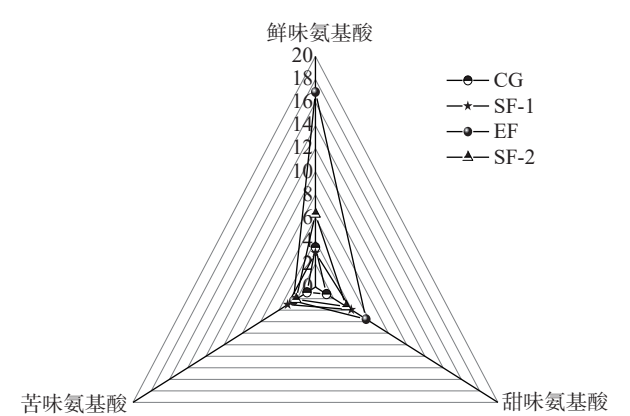


图 2 自然与两次发酵特色泡辣椒的呈味氨基酸组成模式图(mg/g)

Fig.2 Pattern diagram of flavored amino acid composition of natural and two-fermented characteristic pickled pepper (mg/g)

2.4 滋味活性值 (taste activity value, TAV) 分析

由图 2 可知, 各呈味氨基酸在不同泡辣椒中的含量存在差异, 但是各种游离氨基酸所具有不同的呈味特征与其味觉感知阈值有直接关系, 高含量的氨基酸对食品风味贡献不一定大, 因此根据各游离氨基酸阈值计算 TAV 对泡辣椒呈味氨基酸进行评价^[29-30], TAV 越大, 表示其对呈味贡献越大, 当 $TAV<1$ 时, 该呈味氨基酸对呈味贡献不大, 呈味作用不显著^[31]。传统自然一次发酵及两次发酵特色泡辣椒中氨基酸的 TAV 见表 3。

表 3 自然及两次发酵特色泡辣椒中游离氨基酸 TAV

Table 3 Free amino acid TAV of natural and two-fermented characteristic pickled pepper

氨基酸	味道特征	味道阈值 (mg/g)	TAV			
			CG	SF-1	EF	SF-2
Asp	鲜/酸(+)	1	0.55	1.34	3.21	1.54
Thr	甜(+)	2.6	0.10	0.30	0.52	0.29
Ser	甜(+)	1.5	0.09	0.67	1.92	0.67
Glu	甜/鲜(+)	0.3	9.67	27.77	45.67	16.07
Gly	鲜/酸(+)	1.3	0.14	0.32	0.13	0.28
Ala	甜/鲜(+)	0.6	0.78	2.38	1.23	1.62
Cys	苦(-)	0.02	0.00	0.00	5.50	0.00
Val	苦/甜(-)	0.4	1.20	2.40	2.30	1.85
Met	苦/甜(-)	0.3	0.00	0.83	0.77	0.70
Ile	苦(-)	0.9	1.49	0.90	0.44	0.77
Leu	苦(-)	1.9	0.42	0.65	0.27	0.46
Tyr	苦(-)	2.6	0.10	0.23	0.09	0.17
His	苦/甜(-)	0.2	0.95	3.10	2.60	1.60
Lys	甜/苦(-)	0.5	0.54	1.30	0.74	1.20
Arg	苦/甜(-)	0.5	0.00	1.74	1.48	1.28
Pro	甜(+)	3	0.05	0.10	0.14	0.09

注：“+”表示令人愉快，“-”表示令人不愉快的口味。

由表 3 可知,在 4 个样品中 TAV>1 的氨基酸组成成分基本相同,在发酵泡辣椒中 Asp、Glu、Ala、Val、His、Arg 的 TAV 均大于 1,对滋味的贡献最大,其中 Glu 对泡辣椒风味的影响最大,TAV 值在 9.67~45.67 之间,是最主要的呈鲜物质,具有增加泡辣椒的鲜美口味、缓解酸与苦涩等味道的特殊功效^[32-33]。呈味氨基酸中 Ser、Ala 等表现出令人愉悦的甜味,其中 Ser 仅在两次强化发酵特色泡辣椒中 TAV 大于 1,Ala 和 His 的 TAV 在发酵泡辣椒中均大于 1,对滋味贡献很大,能有效降低苦味,去除食物中令人不快的口味^[34]。在呈味氨基酸中苦味氨基酸的种类最多,但因仅 Val、Arg 的 TAV 值在泡辣椒中大于 1,可在一定程度上增加呈味的复杂性和辅助提升鲜度,同时当苦味氨基酸含量低于阈值时,可有效增强其他呈味氨基酸的呈味效果^[35]。总体来看,不同泡辣椒中氨基酸的组成对其风味影响存在差异,表现为 Thr、Gly、Met、Leu、Tyr 和 Pro 对泡辣椒的整体风味贡献程度较小,其余各氨基酸 Glu、His、Asp、Val、Arg、Ala、Ser、Cys、Ile、Lys 对泡辣椒风味均有不同程度的影响。

2.5 泡辣椒中游离氨基酸主成分分析

2.5.1 主成分分析 通过主成分分析对泡辣椒样品中游离氨基酸进行综合评价。利用降维原理,以 16 种游离氨基酸指标作为初始自变量,然后将 Asp、Thr、Ser、Glu、Gly、Ala、Cys、Val、Met、Ile、Leu、Tyr、His、Lys、Arg、Pro 数据标准化后依次编号为 X_1 、 X_2 、 X_3 …… X_{15} 、 X_{16} 进行主成分分析,结果如表 4~表 5 所示。

由表 4 可知,经主成分分析共提取了 3 个主成分,其中第 1 主成分的方差贡献率最大为 54.328%,

表 4 成分特征值、方差贡献率及累计贡献率

Table 4 Component eigenvalues, variance contribution rate and cumulative contribution rate

主成分	特征值	方差贡献率(%)	累积贡献率(%)
1	8.692	54.328	54.328
2	6.026	37.660	91.988
3	1.055	6.596	98.584
4	0.133	0.834	99.418
5	0.069	0.434	99.852
6	0.015	0.094	99.946
7	0.009	0.054	100

表 5 主成分特征向量与载荷矩阵

Table 5 Eigenvectors and loading matrix of principal components

氨基酸名称	主成分1		主成分2		主成分3	
	特征向量	载荷	特征向量	载荷	特征向量	载荷
Asp	0.261	0.769	-0.257	-0.632	-0.093	-0.096
Thr	0.299	0.882	-0.187	-0.459	-0.052	-0.053
Ser	0.258	0.762	-0.261	-0.641	0.006	0.006
Glu	0.276	0.813	-0.210	-0.516	0.244	0.251
Gly	0.131	0.385	0.372	0.912	-0.109	-0.112
Ala	0.224	0.66	0.295	0.723	0.170	0.175
Cys	0.172	0.508	-0.348	-0.855	0.074	0.076
Val	0.328	0.967	0.034	0.084	0.203	0.209
Met	0.328	0.968	0.077	0.19	-0.124	-0.127
Ile	-0.311	-0.917	0.120	0.294	0.215	0.221
Leu	0.020	0.06	0.388	0.952	0.268	0.275
Tyr	0.133	0.393	0.371	0.91	0.104	0.107
His	0.291	0.859	0.054	0.132	0.438	0.45
Lys	0.202	0.597	0.314	0.772	-0.168	-0.173
Arg	0.328	0.966	0.090	0.22	-0.005	-0.005
Pro	0.197	0.582	0.145	0.356	-0.690	-0.709

表明第 1 主成分对泡辣椒游离氨基酸品质的影响最大;第 2 主成分的方差贡献率次之为 37.660%;第 3 主成分的方差贡献率为 6.596%。前 3 个主成分的成分特征值均大于 1,且累积贡献率高达 98.584%,结合图 3 说明前 3 个主成分可解释绝大部分变量信息,因此选用前 3 个主成分已经足够描述游离氨基酸总体水平。

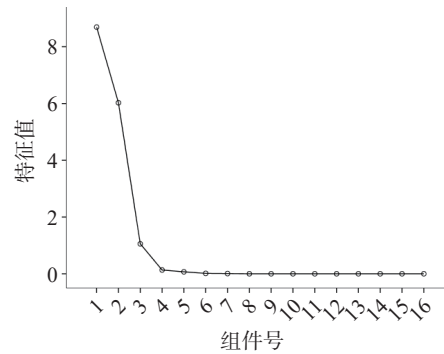


图 3 主成分分析碎石图

Fig.3 Principal component analysis gravel diagram

主成分载荷系数可以反映出泡辣椒中各氨基酸指标对相应主成分的影响程度和方向,载荷系数绝对值越大则表示该物质对主成分的贡献越大,当主成分越大时,所包含的这些氨基酸含量就越高,正负代表

各变量对相应主成分的影响方向^[36]。由表 4 及图 4 可知, Thr、Glu、Val、Met、Ile、His、Arg 对主成分 1 的贡献最大, 其中 Glu、Thr、Val、Met、His、Arg 的载荷值均大于 0.9 且有正向影响, Ile 有负向影响; Gly、Cys、Leu、Tyr 对主成分 2 的贡献最大, 其中 Gly、Leu 以及 Tyr 的载荷值均大于 0.9 且正向影响, Cys 有负向影响; Pro 对主成分 3 的贡献最大, 但是其载荷值小于 0.8。因此, 可认为以上 11 种游离氨基酸是各样品的主要游离氨基酸, 对泡辣椒的风味有主要的贡献作用。

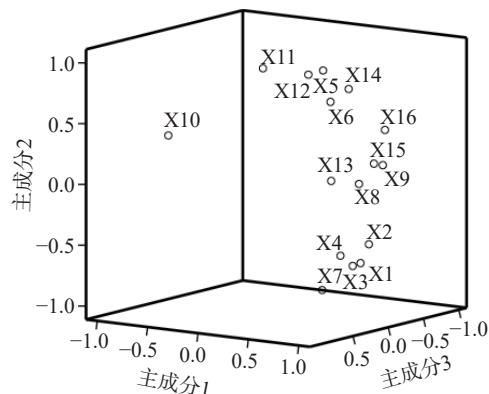


图 4 泡辣椒样品游离氨基酸的 PCA 载荷图

Fig.4 PCA load diagram of free amino acids in pickled pepper

2.5.2 基于泡辣椒游离氨基酸主成分分析的综合评价 根据表 4、表 5 以 3 个主成分代表 16 种游离氨基酸所表达的信息, 建立游离氨基酸品质的评价模型, 得到线性关系方程表达式如下, 其中 F_1 、 F_2 、 F_3 表示各个主成分的综合得分。

$$F_1=0.261X_1+0.299X_2+0.258X_3+0.276X_4+0.131X_5+0.224X_6+0.172X_7+0.328X_8+0.328X_9-0.311X_{10}+0.020X_{11}+0.133X_{12}+0.291X_{13}+0.202X_{14}+0.328X_{15}+0.197X_{16}$$

$$F_2=-0.257X_1-0.187X_2-0.261X_3-0.210X_4+0.372X_5+0.295X_6-0.348X_7+0.034X_8+0.077X_9+0.120X_{10}+0.388X_{11}+0.371X_{12}+0.054X_{13}+0.314X_{14}+0.090X_{15}+0.145X_{16}$$

$$F_3=-0.093X_1-0.052X_2+0.006X_3+0.244X_4-0.109X_5+0.170X_6+0.074X_7+0.203X_8-0.124X_9+0.215X_{10}+0.268X_{11}+0.104X_{12}+0.438X_{13}-0.168X_{14}+0.005X_{15}-0.690X_{16}$$

以每个主成分对应方差贡献率作为权重, 对 3 个主成分得分进行加权求和, 由评价函数 $F=0.543F_1+0.377F_2+0.660F_3$ 计算各样品的综合得分, 综合得分高低反映样品游离氨基酸综合品质的高低, 通过计算得到结果见表 6。

由表 6 可知, 第 1、2、3 主成分中得分最高的分别为样品 3、样品 3、样品 2, 说明这三个成分对两次发酵特色泡辣椒的影响最大。根据综合得分 F 值可以看出各样品的品质差异较大, 综合得分最高为两次发酵特色泡辣椒, 其次是首次发酵 30 d 泡辣椒半成

表 6 泡辣椒各主成分得分及综合得分

Table 6 Principal component scores and comprehensive scores of pickled pepper

样品	F_1	F_2	F_3	F
1(CG)	-4.67	-0.03	0.58	-2.16
2(SF-1)	1.90	-3.34	1.09	0.49
3(EF)	2.48	2.40	-0.39	2.00
4(SF-2)	0.29	1.05	-1.28	-0.29

品, 然后是传统自然一次发酵 150 d 泡辣椒, 新鲜辣椒得分最低。因此可认为两次发酵特色泡辣椒游离氨基酸综合品质更好。

3 结论

本文研究了两次发酵遵义特色泡辣椒的品质评价指标及游离氨基酸含量、组分和呈味特性分析, 结果表明两次发酵遵义特色泡辣椒在发酵过程中脆度逐渐降低, ΔE 值逐渐增加, 氨基酸态氮含量较其他辣椒高, 传统自然一次发酵及两次发酵特色泡辣椒中游离氨基酸组成存在显著差异 ($P<0.05$), TAA 含量为 7.98~26.5 mg/g, 两次发酵特色泡辣椒中呈味氨基酸普遍高于其他样品, 其中鲜味氨基酸占 TAA 总量的 63.81%, 进一步通过主成分分析得到谷氨酸、苏氨酸、缬氨酸、甲硫氨酸、异亮氨酸、组氨酸、精氨酸、甘氨酸、半胱氨酸、亮氨酸、酪氨酸对泡辣椒滋味影响程度大, 并由各个主成分的综合得分得到遵义特色泡辣椒综合得分最高, 综合评价分析可得两次发酵遵义特色泡辣椒相较于新鲜与传统自然一次发酵泡辣椒中游离氨基酸的综合品质更好。研究结果可为后续利用两次发酵技术, 基于泡辣椒氨基酸含量开发辣椒制品以及为研究泡辣椒营养与特征风味研究等提供理论依据。

参考文献

- [1] YE Z, SHANG Z, LI M, et al. Effect of ripening and variety on the physiochemical quality and flavor of fermented Chinese chili pepper (Paojiao) [J]. *Food Chemistry*, 2022, 368: 130797.
- [2] 赵玲艳, 黄嘉欣, 杨剑, 等. 盐渍辣椒细菌多样性分析 [J]. *食品科学*, 2020, 41(20): 105-111. [ZHAO L Y, HUANG J X, YANG J, et al. Analysis of bacterial diversity of salted peppers (*Capsicum annuum*) [J]. *Food Science*, 2020, 41(20): 105-111.]
- [3] LEE D E, SHIN G R, LEE S, et al. Metabolomics reveal that amino acids are the main contributors to antioxidant activity in wheat and rice gochujangs (Korean fermented red pepper paste) [J]. *Food Research International*, 2016, 87: 10-17.
- [4] IN-SOOK K, GI-SEOK K, LEE J, et al. Effects against obesity and diabetes of red pepper (*Capsicum annuum* L.) fermented with lactic acid bacteria [J]. *Journal of Life Science*, 2019, 29(3): 354-361.
- [5] 葛帅, 王蓉蓉, 王颖瑞, 等. 湖南常见辣椒品种游离氨基酸主成分分析及综合评价 [J]. *食品科学技术学报*, 2021, 39(2): 91-102. [GE S, WANG R R, WANG Y R, et al. Principal component analysis and comprehensive evaluation of free amino acids of different peppers in Hunan [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2021, 39(2): 91-102.]
- [6] 白露露, 胡文忠, 刘程惠, 等. 不同口味辣椒酱中氨基酸组成

- 分析及营养评价[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(22): 349-353. [BAI L L, HU W Z, LIU C H, et al. Amino acid composition and nutritional evaluation of different flavors of chili sauces[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(22): 349-353.]
- [7] 张森, 刘佳, 肖富权, 等. 电子舌结合顶空固相微萃取-气相色谱-串联质谱法分析四川5种泡辣椒风味物质[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(7): 2236-2245. [ZHANG M, LIU J, XIAO F Q, et al. Analysis of flavor compounds of 5 kinds of pickled peppers in Sichuan by electronic tongue combined with headspace solid phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2022, 13(7): 2236-2245.]
- [8] LIU P, XIANG Q, SUN W, et al. Correlation between microbial communities and key flavors during post-fermentation of Pixian broad bean paste[J]. *Food Research International*, 2020, 137: 109513.
- [9] RAO Y, TAO Y, CHEN X, et al. The characteristics and correlation of the microbial communities and flavors in traditionally pickled radishes[J]. *LWT*, 2020, 118: 108804.
- [10] YE Z, SHANG Z, ZHANG S, et al. Dynamic analysis of flavor properties and microbial communities in Chinese pickled chili pepper (*Capsicum frutescens* L.): A typical industrial-scale natural fermentation process[J]. *Food Research International*, 2022, 153: 110952.
- [11] CHEN A J, LUO W, PENG Y T, et al. Quality and microbial flora changes of radish paocai during multiple fermentation rounds[J]. *Food Control*, 2019, 106: 106733.
- [12] 欧阳晶, 陶湘林, 李梓铭, 等. 高盐辣椒发酵过程中主要成分及风味的变化[J]. *食品科学*, 2014, 35(4): 174-178. [OUYANG J, TAO X L, LI Z M, et al. Analysis of changes in the main components and volatile components in fermented chili with high salt content[J]. *Food Science*, 2014, 35(4): 174-178.]
- [13] 陆宽, 王雪雅, 孙小静, 等. 电子鼻结合顶空 SPME-GC-MS 联用技术分析贵州不同品种辣椒发酵后挥发性成分[J]. *食品科学*, 2018, 39(4): 199-205. [LU K, WANG X Y, SUN X J, et al. Analysis of the volatile components of fermented hot pepper from different varieties grown in Guizhou by electronic nose combined with SPME-GC-MS[J]. *Food Science*, 2018, 39(4): 199-205.]
- [14] 刘嘉, 陈杰, 孙文彬, 等. 顶空固相微萃取-气质联用技术分析发酵辣椒的挥发性成分[J]. *食品科学*, 2011, 32(24): 256-260. [LIU J, CHEN J, SUN W B, et al. Analysis of volatile components in fermented chili pepper by HS-SPME-GC-MS[J]. *Food Science*, 2011, 32(24): 256-260.]
- [15] 张二康, 王修俊, 王纪辉, 等. 发酵萝卜中亚硝酸盐含量影响因素分析[J]. *中国调味品*, 2019, 44(9): 33-38. [ZHANG E K, WANG X J, WANG J H, et al. Study on the factors affecting nitrite content in fermented radish[J]. *Chinese Condiments*, 2019, 44(9): 33-38.]
- [16] 谢靓, 李梓铭, 蒋立文. 接种耐盐植物乳杆菌对不同盐渍程度发酵辣椒挥发性成分的影响[J]. *食品科学*, 2015, 36(16): 163-169. [XIE L, LI Z M, JIANG L W. Effect of salt-tolerant *Lactobacillus* incubation on volatile components in pickled pepper with different salinities[J]. *Food Science*, 2015, 36(16): 163-169.]
- [17] 王丽芳. 发酵辣椒的发酵工艺及保藏技术研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015. [WANG L F. Study on fermentation and preservation technology of fermented chilli[D]. Guiyang: Guizhou University, 2015.]
- [18] 张曼, 汤艳燕, 魏雪, 等. 不同产地鲜辣椒风味成分比较分析[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(14): 264-270. [ZHANG M, TANG Y Y, WEI X, et al. Comparison and analysis the flavor components of Zha-chili derived from different places in China[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(14): 264-270.]
- [19] 张二康. 直接式细菌型发酵蔬菜复合发酵剂的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020. [ZHANG E K. Study on the preparation of vegetable starter by direct injection method [D]. Guiyang: Guizhou University, 2020.]
- [20] 张甫生, 吴金松, 闵倩倩, 等. 保脆处理对泡红辣椒脆度与色泽影响的研究[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(10): 254-258, 262. [ZHANG F S, WU J S, MIN Q Q, et al. Study on the effect of brittleness preservation treatment on crispiness and color of pickled red pepper[J]. *Food Industry Technology*, 2013, 34(10): 254-258, 262.]
- [21] 何春霞, 王修俊, 于沛, 等. 低盐咸鸭蛋腌制过程对蛋黄中游离氨基酸和风味的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2023(15): 243-249. [HE C X, WANG X J, YU P, et al. Effect of low-salt salted duck egg curing on free amino acids and flavor in yolk[J]. *Food and Fermentation Industry*, 2023(15): 243-249.]
- [22] 陈弦, 张雁, 陈于阮, 等. 发酵蔬菜风味形成机制及其分析技术的研究进展[J]. *中国食品学报*, 2014, 14(2): 217-224. [CHEN X, ZHANG Y, CHEN Y L, et al. Research progress on flavor formation mechanism and analysis technology of fermented vegetables[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2014, 14(2): 217-224.]
- [23] 吴凯, 覃业优, 蒋立文, 等. 不同质量分数食盐腌渍红辣椒的风味物质分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(24): 175-182. [WU K, QIN Y Y, JIANG L W, et al. Analysis of flavor substances in pickled peppers (*Capsicum annuum* L. cv. Yanhong) with different salt contents[J]. *Food Science*, 2021, 42(24): 175-182.]
- [24] 夏学超, 于金换, 曲桂武. 强化发酵对辣椒中生物胺及理化指标影响的研究[J]. *食品科技*, 2021, 46(10): 13-18. [XIA X C, YU J H, QU G W. Effect of intensified fermentation on biogenic amines and physicochemical indexes of chili[J]. *Food Science and Technology*, 2021, 46(10): 13-18.]
- [25] 尹小庆, 汤艳燕, 阚建全, 等. 小米辣鲜辣椒发酵过程中风味物质及微生物多样性的变化[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(5): 74-82. [YIN X Q, TANG Y Y, KAN J Q, et al. Analysis of flavor components and microbial diversity of Xiaomila Zhalajiao during fermentation[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(5): 74-82.]
- [26] WU R, YU M, LIU X, et al. Changes in flavour and microbial diversity during natural fermentation of suan-cai, a traditional food made in Northeast China[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2015, 211: 23-31.
- [27] 张婷, 刘慧琴, 郭勤卫, 等. 十六份辣椒材料游离氨基酸组成的主成分分析与聚类分析[J]. *浙江农业学报*, 2021, 33(4): 640-650. [ZHANG T, LIU H Q, GUO Q W, et al. Principal component analysis and cluster analysis for evaluating free amino acids of 16 pepper materials[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2021, 33(4): 640-650.]
- [28] 顾晓敏, 童川, 韩延超, 等. 不同品种莲藕游离氨基酸多样性分析[J]. *食品科学*, 2022, 43(4): 183-189. [GU X M, TONG C, HAN Y C, et al. Analysis of free amino acid diversity of different lotus cultivars[J]. *Food Science*, 2022, 43(4): 183-189.]
- [29] 刘伟, 张群, 李志坚, 等. 不同品种黄花菜游离氨基酸组成的主成分分析及聚类分析[J]. *食品科学*, 2019, 40(10): 243-250. [LIU W, ZHANG Q, LI Z J, et al. Principal component analysis and cluster analysis for evaluating free amino acids of different cultivars of daylily buds[J]. *Food Science*, 2019, 40(10): 243-250.]
- [30] 李俊芳, 马永昆, 张荣, 等. 不同果桑品种成熟桑椹的游离氨

氨酸主成分分析和综合评价[J]. [食品科学](#), 2016, 37(14): 132–137. [LI J F, MA Y K, ZHANG R, 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.]

[31] ZHOU C Y, LE Y, ZHENG Y Y, et al. Characterizing the effect of free amino acids and volatile compounds on excessive bitterness and sourness in defective dry-cured ham[J]. [LWT](#), 2020, 123: 109071.

[32] 王曜, 陈舜胜. 野生与养殖克氏原螯虾游离氨基酸的组成及比较研究[J]. [食品科学](#), 2014, 35(11): 269–273. [WANG Y, CHEN S S. Comparative composition of free amino acids in wild and cultured *Procambarus clarkii*[J]. [Food Science](#), 2014, 35(11): 269–273.]

[33] 李琪, 李广, 张会妮. 兰州百合新鲜鳞片水解及游离氨基酸分析[J]. [食品科学](#), 2012, 33(20): 277–281. [LI Q, LI G, ZHANG H N. Analysis of free and protein-bound amino acids in

fresh scales of lily (*Lilium davidii* var *unicolor*) from Lanzhou[J]. [Food Science](#), 2012, 33(20): 277–281.]

[34] 张梅秀, 王锡昌, 刘源. 食品中的呈味肽及其呈味机理研究进展[J]. [食品科学](#), 2012, 33(7): 320–326. [ZHANG M X, WANG X C, LIU Y. Research progress in flavor peptides in foods and corresponding taste mechanisms[J]. [Food Science](#), 2012, 33(7): 320–326.]

[35] 王馨雨, 王蓉蓉, 王婷, 等. 不同品种百合内外鳞片游离氨基酸组成的主成分分析及聚类分析[J]. [食品科学](#), 2020, 41(12): 211–220. [WANG X Y, WANG R R, WANG T, et al. Principal component analysis and cluster analysis for evaluating the free amino acid composition of inner and outer lily bulb scales from different cultivars[J]. [Food Science](#), 2020, 41(12): 211–220.]

[36] WU B, HE C N, MA Y Y, et al. Investigation of free amino acid, total phenolics, antioxidant activity and purine alkaloids to assess the health properties of non-Camellia tea[J]. [Acta Pharmaceutica Sinica B](#), 2016, 6(2): 170–181.