

彭佳佳, 张小军, 田鑫, 等. 核桃内种皮游离氨基酸呈味特征及其营养评价 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(22): 226–232. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022120139

PENG Jiajia, ZHANG Xiaojun, TIAN Xin, et al. Study on Flavor Characteristics and Nutritional Evaluation of Free Amino Acids in Walnut Pellicle[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(22): 226–232. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022120139

· 分析检测 ·

核桃内种皮游离氨基酸呈味特征及其 营养评价

彭佳佳¹, 张小军¹, 田鑫², 杨燕君², 段国锋¹, 高鹏², 刘群龙^{1,*}

(1. 山西农业大学园艺学院, 山西晋中 030801;

2. 山西农业大学果树研究所, 山西太原 030031)

摘要: 为探究不同品种核桃内种皮游离氨基酸组成、呈味特征和营养价值, 本研究对 6 个核桃品种内种皮中游离氨基酸含量进行检测, 并进行滋味活性值 (Taste Activity Value, TAV) 分析、主成分分析和综合评价。结果表明, 不同品种核桃内种皮共检出 17 种游离氨基酸, 总含量为 2673.86~3490.12 mg/kg, 9 种药用氨基酸占氨基酸总量 57.67%~68.23%, 且 Leu 为内种皮第一限制性氨基酸。内种皮游离氨基酸主要成分为: Glu、Asp、Thr、Cys 和 Arg, 其中 Glu 含量最高。6 个品种中 Glu 的 TAV 值为 2.34~3.81, 对内种皮鲜味贡献最大。‘京 861’、‘薄壳香’和‘金薄香 8 号’中 Arg 的 TAV 值为 1.03~1.26, 对内种皮苦味有贡献。鲜味氨基酸为含量最高的呈味氨基酸, 芳香族氨基酸含量最低, ‘农核 1 号’、‘京 861’、‘薄壳香’和‘金薄香 8 号’内种皮苦味氨基酸与甜味氨基酸含量的比值>1, ‘汾核 2 号’和‘汾核 4 号’内种皮苦味氨基酸与甜味氨基酸含量的比值<1, 且氨基酸综合质量较高。核桃内种皮氨基酸营养价值和药用价值较高, 滋味苦涩, 作为补充 Thr、Ile 和含硫氨基酸的食品辅料开发利用的同时, 增加食物整体滋味的丰富性。

关键词: 核桃, 内种皮, 呈味氨基酸, 滋味

中图分类号: S664.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)22-0226-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022120139

本文网刊:



Study on Flavor Characteristics and Nutritional Evaluation of Free Amino Acids in Walnut Pellicle

PENG Jiajia¹, ZHANG Xiaojun¹, TIAN Xin², YANG Yanjun², DUAN Guofeng¹, GAO Peng², LIU Qunlong^{1,*}

(1. College of Horticulture, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030801, China;

2. Fruit Research Institute, Shanxi Agricultural University, Taiyuan 030031, China)

Abstract: In order to explore the composition, taste characteristics and nutritional value of free amino acids in pellicle of different varieties of walnut, the content of free amino acid in the pellicle of 6 walnut varieties was detected, and the taste activity value (TAV) analysis, principal component analysis and comprehensive evaluation were carried out. The results showed that a total of 17 free amino acids could be detected in the pellicle of walnut, with a total content of 2673.86~3490.12 mg/kg. Nine medicinal amino acids accounted for 57.67%~68.23% of the total amino acids, and Leu was the first limiting amino acid in the pellicle. Glu, Asp, Thr, Cys and Arg were the main amino acids of free amino acids in the pellicle, with Glu having the highest content. The TAV value of Glu among the six cultivars was 2.34~3.81, which contributed the most to the umami of the pellicle. The TAV values of Arg in 'Jing 861', 'Bokexiang' and 'Jinboxiang 8' were 1.03~1.26, which contributed to the bitterness of the pellicle. Among the flavor amino acids, the content of umami amino acids was the highest, while aromatic amino acids had the lowest content. The ratio of bitter to sweet amino acid content

收稿日期: 2022-12-18

基金项目: 山西省水利科学技术计划项目 (2022GM048); 晋中市科技重点研发计划 (Y212013)。

作者简介: 彭佳佳 (1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 园艺植物创新与利用, E-mail: pengjiajia236@163.com。

* 通信作者: 刘群龙 (1974-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 园艺植物创新与利用, E-mail: lq10288@126.com。

in the 'Nonghe 1', 'Jing 861', 'Bokexiang' and 'Jinboxiang 8' was greater than 1. While the ratio of bitter to sweet amino acid content in the 'Fenhe 2' and 'Fenhe 4' was less than 1. The comprehensive quality of amino acids was also relatively higher. The amino acids in pellicle had high nutritional value and medicinal value, and the taste was bitter, as a food auxiliary material to supplement Thr, Ile and sulfur-containing amino acids, it could increase the overall taste richness of food.

Key words: walnut; pellicle; flavor amino acids; taste

核桃(*Juglans regia* L.)为胡桃科核桃属落叶乔木,是世界“四大干果”之一^[1]。核桃仁含有丰富的蛋白质、脂肪、碳水化合物、人体必需的钙、磷、铁等多种微量元素以及维生素 E、核黄素等多种维生素,具有较高的营养价值,深受消费者喜爱^[2-4]。游离氨基酸作为维持人体健康的营养成分之一,可被人体直接吸收利用,参与人体氮代谢和免疫调节作用^[5-7],也可与口腔中的味蕾结合产生酸、甜、苦、鲜或咸等滋味^[8]。已有研究表明,具内种皮核桃仁中含有 17 种氨基酸,且必需氨基酸占总氨基酸含量的 1/3 左右^[9-12]。杨永涛等^[9]研究表明,具内种皮核桃仁氨基酸比例系数贴近全鸡蛋蛋白模式,适合人体吸收,为优质蛋白来源。毛晓英等^[10]研究表明,具内种皮核桃仁必需氨基酸含量高于联合国粮食及农业组织/世界卫生组织(FAO/WHO)推荐值,可作为营养食品添加到其它食品中以满足人体对必需氨基酸的需求。具内种皮核桃种仁中药用氨基酸含量较高,与枸杞中含量相近,可作为药用价值较高的植物蛋白资源进行开发利用^[11]。

核桃内种皮是包裹核桃种仁的一层种皮结构,占核桃仁质量的 5% 左右^[13],但在生产加工过程中常被废弃,缺乏对其的合理开发利用。核桃内种皮含有丰富的维生素、矿物质、蛋白质和脂质等物质,营养价值较高^[14-15],其含有的酚类、氨基酸等物质亦可丰富核桃仁滋味。谢素雅等^[15]研究表明,核桃内种皮含有 16 种氨基酸,7 种必需氨基酸占氨基酸总量 33.16%。目前,有关核桃内种皮氨基酸的呈味特性和营养价值评价的相关研究较少,且以单一品种为主^[15]。为探究不同品种核桃内种皮游离氨基酸组成及含量差异,本研究通过对 6 个品种核桃内种皮中游离氨基酸含量的测定,并分析其呈味特性和营养价值,以期核桃副产物的开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

‘农核 1 号’、‘汾核 2 号’、‘汾核 4 号’、‘京 861’、‘薄壳香’和‘金薄香 8 号’共 6 个核桃品种 山西农业大学果树研究所核桃种质资源圃,树龄 15 年,每个品种选取 6 株树随机组合为三组,每组 2 棵树,设 3 个重复;17 种氨基酸标准品 色谱级,北京索莱宝科技有限公司;磺基水杨酸、盐酸等试剂 分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

Biochrom30+氨基酸分析仪 德国 Biochrom 公司;冷冻干燥机 美国 GOLD-SIM 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 材料预处理 于 2020 年 9 月核桃果实成熟时,从植株的东、南、西、北 4 个方向和树冠内外随机采集 30 个核桃青皮颜色由绿色渐变为黄绿色、顶部出现裂缝且无病虫害的果实带回实验室,脱青皮后打开坚果,用镊子将核桃种仁和内种皮剥离,液氮速冻,再冷冻干燥后研磨成粉,−20 °C 干燥保存,待测。

1.2.2 游离氨基酸含量测定 称取 0.5 g 内种皮干粉于离心管中,加入 5 mL 盐酸(0.02 mol/L)于 4 °C 冷藏过夜后 12000 r/min 离心 15 min。取 1 mL 上清液加入 1 mL 质量分数为 4% 的磺基水杨酸,充分混匀后用 0.22 μm 的水系滤膜过滤到棕色进样瓶。测定采用 Biochrom 30+氨基酸分析仪测定,测定方法参照贺娜等^[16]的方法,并计算必需氨基酸比例 E/T 值、E/N 值、RAA 值、RCAA 值和滋味活性值(TAV)。其中 $E/T = (EAA_s / TFAAs) \times 100$, $E/N = (EAA_s / NEAAs) \times 100$; RAA=内种皮中某种必需氨基酸含量/FAO/WHO 提出的含量;RCAA=内种皮中某种必需氨基酸的 RAA/必需氨基酸 RAA 的均值, $TAV = C/T$ 。式中, EAA_s 表示必需氨基酸含量; TFAAs 表示游离氨基酸总量; NEAAs 表示非必需氨基酸含量; C 表示样品中呈味物质含量; T 表示各氨基酸味道阈值。

1.3 数据处理

实验结果采用 Excel 2013 软件对数据进行整理, SPSS 20.0 软件进行方差分析、主成分分析、聚类分析和聚类结果作图。

2 结果与分析

2.1 不同品种核桃内种皮游离氨基酸含量

6 个核桃品种内种皮中均含有 17 种游离氨基酸(表 1)。不同核桃品种内种皮总游离氨基酸含量为 2673.86~3490.21 mg/kg, 平均为 2972.01 mg/kg。‘汾核 2 号’含量最高, 与其余品种差异明显。‘京 861’含量最低, 最高值/最低值的比值为 1.31。6 个核桃品种中必需氨基酸含量差异较小。‘汾核 4 号’必需氨基酸与总氨基酸的比值(E/T)最高, 为 30.77%, ‘京 861’最低, 为 20.48%, 平均值为 25.07%。必需氨基酸与非必需氨基酸的比值(E/N)中‘农核 1 号’最高, 为 53.18%, ‘京 861’最低, 为 38.15%, ‘农核 1 号’和‘汾核 4 号’内种皮中氨基酸比较接近 WHO/FAO 提出的理想蛋白模型(理想蛋白模型中 E/T 在 40% 左右, E/N 接近 60%)。内种皮中 9 种药用氨基酸(Leu、Lys、Met、Phe、Arg、Asp、Glu、Gly、Tyr)

表 1 核桃内种皮游离氨基酸含量(mg/kg)
Table 1 Content of free amino acid in walnut pellicle (mg/kg)

氨基酸	农核1号	汾核2号	汾核4号	京861	薄壳香	金薄香8号
Ile [*]	185.58±21.92 ^a	130.53±1.63 ^b	101.95±4.40 ^c	104.84±1.73 ^c	124.60±1.73 ^b	135.75±4.39 ^b
Leu [*]	4.93±1.98 ^b	2.51±0.12 ^b	16.91±5.46 ^a	2.83±2.69 ^b	5.77±5.41 ^b	2.86±2.05 ^b
Lys [*]	63.54±0.59 ^d	87.58±0.41 ^a	57.19±1.05 ^c	70.45±0.63 ^c	76.89±2.79 ^b	77.82±0.49 ^b
Met [*]	58.14±46.41 ^a	20.60±0.80 ^b	34.40±6.35 ^{ab}	12.57±1.30 ^b	8.45±3.43 ^b	28.77±4.45 ^{ab}
Phe [*]	24.84±9.00 ^b	25.15±0.28 ^b	45.77±0.63 ^a	50.48±8.37 ^a	39.91±1.66 ^a	47.92±6.25 ^a
Thr [*]	435.53±11.58 ^c	589.94±28.37 ^a	547.17±9.55 ^b	283.77±6.96 ^c	383.14±3.32 ^d	368.04±7.12 ^d
Val [*]	50.94±13.66 ^a	28.83±12.39 ^{bc}	40.93±1.51 ^{ab}	22.77±4.58 ^c	16.07±0.34 ^c	47.49±2.17 ^a
Arg [#]	410.17±15.57 ^d	245.77±3.52 ^e	132.62±1.70 ^f	630.59±3.55 ^a	593.83±3.58 ^b	516.34±4.51 ^c
His [#]	62.11±10.37 ^d	83.27±0.77 ^{ab}	79.63±0.85 ^{bc}	59.89±0.66 ^d	90.98±2.79 ^a	73.16±6.32 ^c
Ala [※]	25.57±0.11 ^a	9.44±0.25 ^c	12.85±2.45 ^b	2.98±1.20 ^e	5.55±1.61 ^d	7.53±0.77 ^{cd}
Asp [※]	269.40±2.33 ^c	469.68±4.14 ^a	270.67±2.05 ^{bc}	207.45±1.55 ^c	232.38±6.12 ^d	276.29±3.01 ^b
Cys [※]	276.33±10.79 ^e	394.18±2.98 ^a	309.90±2.93 ^d	316.81±12.34 ^d	331.89±6.95 ^c	356.31±5.84 ^b
Glu [※]	799.25±8.65 ^d	1142.78±6.59 ^a	877.01±3.30 ^c	701.33±3.13 ^c	889.77±3.02 ^b	886.83±3.31 ^b
Gly [※]	94.52±13.15 ^c	123.19±17.42 ^a	100.99±6.95 ^{bc}	107.10±9.44 ^{abc}	119.52±0.84 ^{ab}	96.33±2.86 ^c
Pro [※]	24.91±2.81 ^d	30.55±2.01 ^{cd}	38.12±0.45 ^{bc}	44.13±9.36 ^b	35.25±3.62 ^c	57.15±1.99 ^a
Ser [※]	12.63±8.78 ^c	34.60±19.97 ^a	31.07±1.12 ^{ab}	14.41±2.81 ^{bc}	20.77±0.93 ^{abc}	13.85±3.42 ^{bc}
Tyr [※]	45.79±2.44 ^{cd}	71.61±2.81 ^a	47.16±1.96 ^c	41.44±2.03 ^d	56.68±1.53 ^b	55.59±5.45 ^b
总游离氨基酸	2844.18±116.82 ^c	3490.21±7.49 ^a	2744.33±15.24 ^d	2673.86±13.79 ^d	3031.43±32.10 ^b	3048.05±27.45 ^b
必需氨基酸	823.51±85.23 ^a	885.14±17.50 ^a	844.31±11.47 ^a	547.71±15.72 ^c	654.83±16.86 ^b	708.65±11.40 ^b
半必需氨基酸	472.27±24.30 ^c	329.05±4.16 ^d	212.25±1.22 ^e	690.49±3.26 ^a	684.81±2.56 ^a	589.50±6.90 ^b
非必需氨基酸	1548.40±11.22 ^d	2276.03±6.45 ^a	1687.77±7.38 ^c	1435.66±17.25 ^e	1691.79±12.71 ^c	1749.89±12.02 ^b
药用氨基酸	1770.59±58.81 ^d	2188.88±15.67 ^a	1582.72±10.21 ^e	1824.25±3.98 ^c	2023.19±20.93 ^b	1988.77±15.08 ^b
E/T	28.95%	25.36%	30.77%	20.48%	21.60%	23.25%
E/N	53.18%	38.89%	50.03%	38.15%	38.71%	40.50%

注: *表示必需氨基酸; #表示半必需氨基酸, ※表示非必需氨基酸; 同行不同小写字母表示差异显著($P<0.05$), 表3同。

含量为 1582.72~2188.88 mg/kg, 占氨基酸总量的 57.67%~68.23%, 各品种中含量差异较大。因此, 核桃内种皮的营养价值较高。

由表 1 可知, 不同核桃品种内种皮中各游离氨基酸含量差异显著($P<0.05$)。Arg 在 6 个品种间上差异最大, 其在‘京 861’中含量最高, 是‘汾核 4 号’(含量最低)的 4.74 倍, Arg 是药用氨基酸, 有助于恢复免疫细胞的抗肿瘤能力, 增强细胞免疫力^[6]。‘汾核 4 号’内种皮 Leu 含量与其它 5 个品种之间差异较小。Glu 为 6 个品种内种皮中含量最高的氨基酸, 占总量的 26.23%~32.74%, 这与在‘香玲’核桃^[15]、新疆核桃^[9,17]、山核桃^[13]和漾濞大泡核桃^[18]中的研究结果相似。Glu 作为一种兴奋型神经递质, 与认知能力有关, 对大脑中与学习记忆有关的神经元有重要作用^[7]。内种皮中 Asp 含量较高, 其与 Glu 共占游离氨基酸总量 33.99%~46.20%。已有研究表明 Glu 和 Asp 含量对蛋白质含量影响较大^[17], 因此, Glu 和 Asp 可能为影响内种皮蛋白质的主要游离氨基酸。内种皮中含量较高的氨基酸还有 Thr、Cys 和 Arg, 与 Glu 及 Asp, 5 种氨基酸共占氨基酸总量的 77.02%~81.44%, 为内种皮游离氨基酸的主要成分。

2.2 核桃内种皮 RAA、RCAA 评价

内种皮中的必需氨基酸较 WHO/FAO 氨基酸模式^[9,11]中的标准偏小(见表 2)。RCAA 值表示偏离标准模式的大小, RCAA>1 表示该必需氨基酸在内

种皮中相对过剩, RCAA<1 表示该必需氨基酸在内种皮中相对不足, RCAA 为 1 表示该必需氨基酸在内种皮中为理想平衡状态, RCAA 最小的必需氨基酸为限制氨基酸。由表 2 可知, 内种皮中的第一限制性氨基酸为 Leu, 第二限制性氨基酸为 Val, Thr、Ile 和含硫氨基酸在内种皮中相对过剩, 表示核桃内种皮可以为人体补充丰富的 Thr、Ile 和含硫氨基酸, 与其它果蔬混合食用, 可提高不同食物的利用效率。

2.3 核桃内种皮中氨基酸的呈味特征分析

6 个核桃品种内种皮共检测出鲜味氨基酸 3 种 (Glu、Asp、Lys)、苦味氨基酸 6 种 (Val、Ile、Leu、Tyr、Phe、Arg)、甜味氨基酸 6 种 (Thr、Ser、Pro、His、Gly、Ala) 和芳香族氨基酸 2 种 (Tyr、Phe)。由表 3 可知, ‘汾核 2 号’呈味氨基酸总量最高 (3075.43 mg/kg), ‘京 861’最低 (2344.48 mg/kg), ‘汾核 2 号’是‘京 861’的 1.30 倍。不同核桃品种中各呈味氨基酸含量存在差异, 鲜味氨基酸是含量最高的呈味氨基酸, 占呈味氨基酸总含量的 41.77%~55.28%。除‘汾核 2 号’和‘汾核 4 号’外, 其余品种的苦味氨基酸含量均高于甜味氨基酸含量, ‘汾核 2 号’和‘汾核 4 号’中苦味氨基酸与其余品种均存在显著差异 ($P<0.05$), 芳香族氨基酸为含量最低的呈味氨基酸且各品种间差异较小。综上, 内种皮中呈味氨基酸差异与核桃品种有关, 鲜味氨基酸为内种皮呈味氨基酸含量最高, 芳香族氨基酸为含量最低。

表 2 核桃内种皮必需氨基酸 RAA、RCAA 值
Table 2 RAA and RCAA values of essential amino acids in walnut pellicle

品种	参数	Thr	Val	Met+Cys	Ile	Leu	Phe+Tyr	Lys
农核1号	RAA	0.11	0.01	0.10	0.05	0.00	0.01	0.01
	RCAA	2.66	0.24	2.41	1.21	0.00	0.24	0.24
汾核2号	RAA	0.15	0.01	0.12	0.03	0.00	0.02	0.02
	RCAA	3.00	0.20	2.40	0.60	0.00	0.40	0.40
汾核4号	RAA	0.14	0.01	0.10	0.03	0.00	0.02	0.01
	RCAA	3.16	0.23	2.26	0.68	0.00	0.45	0.23
京861	RAA	0.07	0.00	0.09	0.03	0.00	0.02	0.01
	RCAA	2.23	0.00	2.86	0.95	0.00	0.64	0.32
薄壳香	RAA	0.10	0.00	0.10	0.03	0.00	0.02	0.01
	RCAA	2.69	0.00	2.69	0.81	0.00	0.54	0.27
金薄香8号	RAA	0.09	0.01	0.11	0.03	0.00	0.02	0.01
	RCAA	2.33	0.26	2.85	0.78	0.00	0.52	0.26

表 3 核桃内种皮呈味氨基酸含量(mg/kg)
Table 3 Contents of flavor amino acids in walnut pellicle (mg/kg)

品种	鲜味氨基酸	苦味氨基酸	甜味氨基酸	芳香族氨基酸	呈味氨基酸总量
农核1号	1132.19±10.59 ^d	722.25±45.77 ^c	655.27±29.75 ^c	70.63±7.98 ^b	2509.71±63.87 ^c
汾核2号	1700.04±3.71 ^a	504.41±10.77 ^d	870.99±23.55 ^a	96.77±3.09 ^a	3075.43±10.99 ^a
汾核4号	1204.87±3.87 ^c	385.33±9.02 ^c	809.82±0.54 ^b	92.93±2.25 ^a	2400.03±9.51 ^d
京861	979.23±2.05 ^e	852.95±13.76 ^a	512.29±5.25 ^e	91.92±10.28 ^a	2344.47±9.51 ^d
薄壳香	1199.04±6.38 ^c	836.86±11.69 ^{ab}	655.20±8.66 ^c	96.59±3.13 ^a	2691.10±24.97 ^b
金薄香8号	1240.95±3.65 ^b	805.95±15.68 ^b	616.07±19.17 ^d	103.51±11.22 ^a	2662.97±34.79 ^b

6 个核桃品种内种皮各呈味氨基酸 TAV 值见表 4。TAV 是表示样品中呈味物质浓度与其味道阈值的比值,反映样品中呈味物质的滋味强度,当 TAV>1 时,表示该氨基酸对内种皮滋味影响较大;当 TAV<1 时,表示其对内种皮滋味影响不大。由表 4 可知,TAV>1 的呈味氨基酸主要为 Glu(鲜味氨基酸)和 Arg(苦味氨基酸)。6 个品种中 Glu 的 TAV 值为 2.34~3.81,均值为 2.94,为影响内内种皮鲜味的主要氨基酸。同时,Glu 是黄花菜和蘑菇中鲜味的活性成分之一^[19-20]。Glu 还具有掩盖苦味的功效,可

抑制味觉受体中 Ca²⁺信号传递^[21],降低苦味氨基酸 Ile 的强度^[22]。‘京 861’、‘薄壳香’和‘金薄香 8 号’中 Arg 的 TAV 值为 1.03~1.26,对该品种内种皮的苦味有重要影响。在课题组前期口感评价中,‘京 861’、‘薄壳香’和‘金薄香 8 号’苦味程度低于‘汾核 2 号’和‘汾核 4 号’^[23],与本研究结果存在差异,这可能与 Arg 的特殊呈味性有关。天然物质中 Arg 以 L 型存在,呈苦味,具有抑制苦味的特殊作用,可通过掩盖/结合味觉上的苦味受体或与味觉中的 Na⁺通道相互作用,降低对 L-Ile、L-Phe 等苦味氨基酸和奎尼溶液

表 4 核桃内种皮呈味氨基酸 TAV 值
Table 4 TAV values of flavor amino acids in walnut pellicle

分类	氨基酸	味道阈值 ^[19] (mg/kg)	TAV						平均值
			农核 1号	汾核 2号	汾核 4号	京861	薄壳香	金薄 香8号	
鲜味	Lys	500.0	0.13	0.18	0.11	0.14	0.15	0.16	0.14
	Asp	1000.0	0.27	0.47	0.27	0.21	0.23	0.28	0.29
	Glu	300.0	2.66	3.81	2.92	2.34	2.97	2.96	2.94
	Thr	2600.0	0.17	0.23	0.21	0.11	0.15	0.14	0.17
	His	200.0	0.31	0.42	0.40	0.30	0.45	0.37	0.37
甜味	Ala	600.0	0.04	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01	0.02
	Gly	1300.0	0.07	0.09	0.08	0.08	0.09	0.07	0.08
	Pro	3000.0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
	Ser	1500.0	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
	Ile	900.0	0.21	0.15	0.11	0.12	0.14	0.15	0.15
苦味	Leu	1900.0	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	Phe	900.0	0.03	0.03	0.05	0.06	0.04	0.05	0.04
	Val	400.0	0.13	0.07	0.10	0.06	0.04	0.12	0.09
	Arg	500.0	0.82	0.49	0.27	1.26	1.19	1.03	0.84
	Tyr	2600.0	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
芳香族	Phe	900.0	0.03	0.03	0.05	0.06	0.04	0.05	0.04
	Tyr	2600.0	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

苦味的感知^[8,24-26],同时 Arg 可与单宁^[27]、苯甲地那铵和对乙酰氨基酚相互作用^[28],降低苦味化合物的苦味强度。因此,Arg 对‘京 861’、‘薄壳香’和‘金薄香 8 号’的苦味作用为呈味抑制效应,它可能通过掩盖苦味受体或与内种皮中苦味分子结合而造成内种皮中其它苦味物质苦味强度的减小。内种皮中大部分苦味氨基酸含量低于阈值,Lioe 等^[29]研究表明 Phe 含量低于阈值时可增强其它氨基酸的甜味和鲜味,由此可见内种皮中低于阈值的苦味氨基酸增加其呈味的复杂性。时羽杰等^[30]研究表明 L-Leu 为核桃内种皮苦涩味差异代谢物,而本研究中各品种内种皮中 L-Leu 含量均低于阈值,对内种皮苦味贡献较小。这可能由于前者研究中所有试材为内种皮口感极具苦味的 CZ-301 和无苦味且略带甘甜的 CZ-64,本研究中 6 个品种核桃内种皮都具有不同程度的苦味,故 L-Leu 对内种皮苦味影响差异与核桃品种有关。

2.4 不同品种核桃内种皮氨基酸含量的主成分分析

对 6 个品种内种皮中 17 个游离氨基酸含量进行主成分分析,可使各主成分含义更加明确。初始因子载荷矩阵进行旋转后共提取出 4 个特征值大于 1 的主成分(见表 5),方差贡献率依次为 31.95%,23.73%,22.20%,18.72%,累计方差贡献率为 96.59%,高于阈值 85%,因此 4 个主成分可以代替 17 个指标对内种皮游离氨基酸进行分析,主成分线性关系分别为:

表 5 游离氨基酸主成分特征值和贡献率

Table 5 Eigenvalue of the principal components and cumulative contribution rates in free amino acid

主成分	特征值	贡献率(%)	累积贡献率(%)
PC1	5.43	31.95	31.95
PC2	4.03	23.73	55.67
PC3	3.77	22.20	77.88
PC4	3.18	18.71	96.59

$$F_1=0.18X_1+0.06X_2+0.02X_3+0.17X_4-0.02X_5-0.03X_6+0.22X_7+0.11X_8+0.02X_9+0.06X_{10}-0.15X_{11}+0.19X_{12}-0.04X_{13}+0.01X_{14}+0.20X_{15}-0.03X_{16}+0.14X_{17}$$

$$F_2=0.09X_1+0.04X_2-0.07X_3+0.05X_4-0.27X_5+0.10X_6+0.07X_7+0.34X_8+0.21X_9+0.11X_{10}-0.04X_{11}+0.03X_{12}+0.03X_{13}-0.14X_{14}+0.01X_{15}-0.10X_{16}+0.22X_{17}$$

$$F_3=0.03X_1+0.19X_2+0.21X_3+0.05X_4-0.01X_5+0.02X_6-0.02X_7+0.03X_8+0.02X_9-0.16X_{10}+0.29X_{11}-0.02X_{12}+0.06X_{13}+0.12X_{14}-0.16X_{15}-0.24X_{16}-0.03X_{17}$$

$$F_4=-0.01X_1+0.03X_2-0.02X_4+0.18X_5+0.17X_6-0.17X_7-0.16X_8+0.04X_9+0.19X_{10}-0.05X_{11}-0.01X_{12}-0.29X_{13}+0.02X_{14}-0.02X_{15}+0.06X_{16}-0.41X_{17}$$

由表 6 可知,PC1 在 Lys、Asp、Cys、Glu 和 Tyr 有较高的载荷,均高度正相关,表明 PC1 对内种皮的非必需氨基酸影响最大,称为非必需氨基酸因子。PC2 中 Met 和 Val 载荷值分别为 0.87 与 0.99,且存在正向影响,可称为必需氨基酸因子。PC3 中 Leu、Thr 和 Ser 载荷较大,并与 PC3 呈正相关,可称为甜味氨基酸因子。PC4 的方差贡献率最低,其中 Ile 和 Ala 的特征向量值较高,为正值,可称为苦-甜味混合氨基酸因子。4 个主成分从营养和滋味方面反映了核桃内种皮游离氨基酸的综合品质,以每个主成分对应的方差相对贡献率作为权重建立综合评价模型 $F=0.33F_1+0.25F_2+0.23F_3+0.19F_4$,最终获得 6 个核桃内种皮综合质量分值及排名(表 7),从高至低的排序为‘汾核 2 号’、‘农核 1 号’、‘汾核 4 号’、‘金薄香 8 号’、‘薄壳香’、‘京 861’。其中‘汾核 2 号’综合得分最高,为 0.69,表明其氨基酸综合质量水平较高,‘京 861’得分最低为-0.74,表明其氨基酸综合质量水平较低;‘薄壳香’和‘京 861’因子综合得分为负值,表明其氨基酸综合质量水平低于平均水平。结果表明,营养成分因子 PC1 和 PC2 对内种皮中氨基酸的综合质量影响较大。因此,营养成分因子 PC1 和

表 6 游离氨基酸主成分载荷矩阵与系数

Table 6 Principal component load matrix and coefficient of free amino acid

氨基酸	PC1		PC2		PC3		PC4	
	系数	载荷	系数	载荷	系数	载荷	系数	载荷
Ile	0.06	0.1	0.11	0.58	-0.16	-0.37	0.2	0.68
Leu	-0.15	-0.44	-0.04	0.03	0.29	0.87	-0.05	-0.1
Lys	0.2	0.87	0.01	-0.33	-0.16	-0.38	-0.02	-0.02
Met	0.02	-0.19	0.21	0.87	0.02	0.15	0.04	0.43
Phe	-0.04	-0.44	0.03	-0.17	0.06	-0.05	-0.29	-0.88
Thr	0.06	0.48	0.04	0.12	0.19	0.8	0.03	0.33
Val	0.11	-0.04	0.34	0.99	0.03	0.14	-0.16	0.03
Arg	-0.03	-0.24	-0.1	-0.29	-0.24	-0.9	0.06	-0.16
His	0.01	0.42	-0.14	-0.54	0.12	0.46	0.02	0
Ala	-0.03	-0.19	0.1	0.69	0.02	0.17	0.18	0.67
Asp	0.18	0.88	0.09	0.06	0.03	0.32	-0.01	0.26
Cys	0.22	0.9	0.07	-0.29	-0.02	0.03	-0.17	-0.31
Glu	0.17	0.89	0.05	-0.12	0.05	0.39	-0.02	0.17
Pro	0.14	0.06	0.21	0.12	-0.03	-0.26	-0.41	-0.95
Ser	0.02	0.48	-0.07	-0.31	0.21	0.8	0	0.09
Tyr	0.19	0.94	0.03	-0.21	-0.02	0.13	-0.01	0.13
Ile	0.06	0.1	0.11	0.58	-0.16	-0.37	0.2	0.68

PC2 对内种皮中氨基酸综合质量影响较大, ‘汾核 2 号’为氨基酸综合质量水平较高的品种。

表 7 核桃内种皮中游离氨基酸成分得分和综合得分
Table 7 Principal component scores and comprehensive assessment of free amino acid in walnut pellicle

品种	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F	排名
汾核2号	1.73	-0.35	0.42	0.54	0.69	1
农核1号	-0.58	1.18	-0.43	1.50	0.29	2
汾核4号	-0.74	0.20	1.83	-0.48	0.13	3
金薄香8号	0.63	1.01	-0.67	-1.32	0.05	4
薄壳香	-0.21	-1.43	-0.29	0.36	-0.42	5
京861	-0.83	-0.61	-0.87	-0.60	-0.74	6

2.5 核桃内种皮游离氨基酸的聚类分析

依据核桃内种皮中游离氨基酸的含量, 采用 pearson 相关性测定了 6 个核桃品种的组间连接距离, 得到树状聚类图(图 1)。6 个核桃品种可划分为两大类, 第一类为 ‘薄壳香’、‘金薄香 8 号’、‘农核 1 号’和 ‘京 861’, 该类核桃内种皮中苦味氨基酸与甜味氨基酸含量比值大于 1, 且 ‘薄壳香’ 和 ‘金薄香 8 号’ 最先进行第一阶聚类, 该阶聚类的 2 个品种中苦味氨基酸与甜味氨基酸含量比值、氨基酸总量和必需氨基酸含量均相差较小; ‘农核 1 号’ 的苦味氨基酸与甜味氨基酸含量比值与第一阶聚类的 2 个品种的平均比值之间差距较小, 进行第二阶聚类, ‘京 861’ 的苦味氨基酸与甜味氨基酸含量比值与第一阶聚类的 2 个品种的平均比值差距较大, 则为第三阶聚类; 第二类为 ‘汾核 2 号’ 和 ‘汾核 4 号’, 其苦味氨基酸含量与甜味氨基酸含量的比值小于 1, 且必需氨基酸和鲜味氨基酸含量均高于第一类。因此, ‘汾核 2 号’ 和 ‘汾核 4 号’ 为滋味品质和氨基酸营养价值较高的品种。

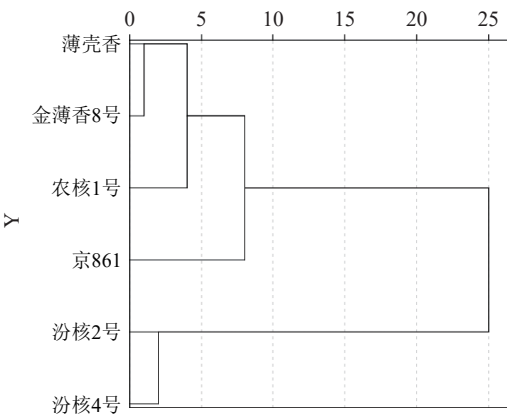


图 1 不同核桃品种内种皮游离氨基酸的聚类图
Fig.1 Cluster of free amino acid in different walnut pellicle

3 结论

核桃内种皮中游离氨基酸差异明显, 各品种游离氨基酸含量为 2673.86~3490.12 mg/kg, Glu、Asp、Thr、Cys 和 Arg 为内种皮游离氨基酸的主要成分, 占游离氨基酸总量的 77.02%~81.44%, 其中 Glu 含

量最高, 占总量的 26.23%~32.74%。药用氨基酸为内种皮中差异较大的组分之一, 占游离氨基酸总量 57.67%~68.23%, 因此, 核桃内种皮具有较高的药用价值, 可依据其药理作用进行合理开发利用。必需氨基酸含量为 547.71~885.14 mg/kg, 不同品种间差异较小。Leu 是内种皮第一限制性氨基酸, 第二限制性氨基酸为 Val。

内种皮中呈味氨基酸模式与核桃品种有关, 鲜味氨基酸为含量最高的呈味氨基酸, 芳香族氨基酸含量最低, 除 ‘汾核 2 号’ 和 ‘汾核 4 号’ 外, 其余品种苦味氨基酸含量均高于甜味氨基酸含量。经 TAV 计算, 6 个品种中 Glu 的 TAV 值为 2.34~3.81, 对内种皮鲜味贡献最大。‘京 861’、‘薄壳香’ 和 ‘金薄香 8 号’ 中 Arg 的 TAV 值为 1.03~1.26, 对内种皮苦味有贡献, 具呈味抑制作用。

本研究明确了 ‘农核 1 号’、‘汾核 2 号’、‘汾核 4 号’、‘京 861’、‘薄壳香’ 和 ‘金薄香 8 号’ 6 个品种核桃内种皮游离氨基酸主要成分, 证实了必需氨基酸、药用氨基酸和呈味氨基酸组分在不同品种中存在差异。但研究中所选用试材品种较少, 后续研究将再此基础上扩大品种数量, 对核桃内种皮氨基酸组分进行深入研究, 以期筛选富含药用氨基酸的特异种质, 提高核桃经济价值。

参考文献

[1] 裴东, 郭宝光, 李丕军, 等. 我国核桃市场与产业调查分析报告[J]. 农产品市场, 2021(19): 54-56. [PEI D, GUO B G, LI P J, et al. Investigation and analysis report on walnut market and industry in China[J]. Agricultural Products Market, 2021(19): 54-56.]

[2] 常君, 任华东, 姚小华, 等. 41 个薄壳山核桃品种果实营养成分与脂肪酸组成的比较分析[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2021, 43(2): 20-30. [CHANG J, REN H D, YAO X H, et al. A comparative analysis of nutritional components and fatty acid composition of 41 pecan varieties[J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2021, 43(2): 20-30.]

[3] 贾晓东, 罗会婷, 翟敏, 等. 薄壳山核桃营养物质变化及相关性研究[J]. 果树学报, 2016, 33(9): 1120-1130. [JIA X D, LUO H T, ZHAI M, et al. Dynamic changes and correlation analysis of nutrient contents in ‘Pawnee’ pecan (*Carya illinoensis*) [J]. Journal of Fruit Science, 2016, 33(9): 1120-1130.]

[4] ALASALVAR C, BOLLING B W. Review of nut phytochemicals, fat-soluble bioactives, antioxidant components and health effects[J]. British Journal of Nutrition, 2015, 113S(2): S68-S78.

[5] 王小生. 必需氨基酸对人体健康的影响[J]. 中国食物与营养, 2005(7): 48-49. [WANG X S. Effects of essential amino acids on human health[J]. Food and Nutrition in China, 2005(7): 48-49.]

[6] 李玖炎, 雷连成, 黄晶. 精氨酸代谢对肿瘤生长及肿瘤免疫的影响[J/OL]. 中国免疫学杂志: 1-34[2023-10-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/22.1126.R.20221031.1802.002.html>. [LI J Y, LEI L C, HUANG J. The effect of arginine metabolism on tumor growth and tumor immunity[J/OL]. Chinese Journal of Immunology: 1-34 [2023-10-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/22.1126.R.20221031.1802.002.html>.]

[7] 李淑兰, 刘凤莲, 王学斌, 等. 谷氨酸及其受体在脑内的存在

- 作用与谷氨酸的神经毒性[J]. 中国临床康复, 2004(22): 4553-4555. [LI S L, LIU F L, WANG X B, et al. The existence and function of glutamic acid and its receptor in the brain and the neurotoxicity of glutamic acid[J]. Chinese Journal of Clinical Rehabilitation, 2004(22): 4553-4555.]
- [8] 李学贤, 张雪, 童灵, 等. 游离氨基酸改善作物风味品质综述[J]. 中国农业大学学报, 2022, 27(4): 73-81. [LI X X, ZHANG X, TONG L, et al. Summary of free amino acids to improve crop flavor quality[J]. Journal of China Agricultural University, 2022, 27(4): 73-81.]
- [9] 杨永涛, 潘思源, 靳欣欣, 等. 不同品种核桃的氨基酸营养价值评价[J]. 食品科学, 2017, 38(13): 207-212. [YANG Y T, PAN S Y, JIN X X, et al. Amino acid composition and nutritional evaluation of different varieties of walnut[J]. Food Science, 2017, 38(13): 207-212.]
- [10] 毛晓英, 华欲飞. 新疆薄皮核桃的化学组成及特性的研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(9): 389-392. [MAO X Y, HUA Y F. Research of chemical composition and properties of thin-shelled walnut in Xinjiang[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(9): 389-392.]
- [11] 常君, 张潇丹, 王开良, 等. 不同薄壳山核桃无性系种仁氨基酸组成的比较[J]. 经济林研究, 2020, 38(4): 125-133. [CHANG J, ZHANG X D, WANG K L, et al. Comparison of amino acid composition of different clones of pecan[J]. Non-wood Forest Research, 2020, 38(4): 125-133.]
- [12] 王蕊, 汤富彬, 钟冬莲, 等. 4种胡桃科坚果中氨基酸和脂肪酸组成分析与营养评价[J]. 中国油脂, 2020, 45(4): 86-91. [WANG R, TANG F B, ZHONG D L, et al. Composition analysis and nutrition evaluation of amino acids and fatty acids in four nuts of Juglandaceae[J]. China Oils and Fats, 2020, 45(4): 86-91.]
- [13] PERSIC M, MIKULIC-PETKOVSEK M, SLATNAR A, et al. Changes in phenolic profiles of red-colored pellicle walnut and hazelnut kernel during ripening[J]. Food Chemistry, 2018, 252(30): 349-355.
- [14] 荣瑞芬, 历重先, 刘雪峥, 等. 核桃内种皮营养与功能成分初步分析研究[J]. 食品科学, 2008, 29(11): 541-543. [RONG R F, LI C X, LIU X Z, et al. Primary determination study on contents of nutritional and functional components of walnut kernel pellicle[J]. Food Science, 2008, 29(11): 541-543.]
- [15] 谢素雅, 曹尚桥, 李红波, 等. 核桃内种皮脂质和氨基酸组成分析[J]. 农产品加工, 2022(23): 5-10. [XIE S Y, CAO S Q, LI H B, et al. Comprehensive analysis of amino acid and lipid composition in walnut kernel pellicle[J]. Farm Products Processing, 2022(23): 5-10.]
- [16] 贺娜, 耿树香, 宁德鲁, 等. 云南核桃分心木氨基酸含量及综合评价[J]. 西南林业大学学报(自然科学版), 2018, 38(4): 200-205. [HE N, GENG S X, NING D L, et al. Amino acid content and comprehensive evaluation of *Diaphragma juglandis* fructus in Yunnan[J]. Journal of Southwest Forestry University (Natural Science Edition), 2018, 38(4): 200-205.]
- [17] 苏彦革, 赵爽, 齐国辉, 等. 26份新疆核桃种仁蛋白质与氨基酸相关性分析[J]. 中国油脂, 2020, 45(6): 110-114. [SU Y P, ZHAO S, QI G H, et al. Correlation analysis of protein and amino acid component of 26 walnut kernels in Xinjiang[J]. China Oils and Fats, 2020, 45(6): 110-114.]
- [18] 杨旭昆, 汪禄祥, 叶艳萍, 等. 7种云南产核桃中17种氨基酸含量测定与必需氨基酸模式分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1889-1894. [YANG X K, WANG L X, YE Y P, et al. Quantitative determination of 17 kinds of amino acids and pattern analysis of essential amino acids in 7 local walnut varieties in Yunnan province[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(6): 1889-1894.]
- [19] 刘伟, 张群, 李志坚, 等. 不同品种黄花草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.]
- [20] 王丽艳, 荆瑞勇, 郭永霞, 等. 基于氨基酸含量的市售14种食用蘑菇的综合评价[J]. 食品科学, 2021, 42(16): 203-208. [WANG L Y, JING R Y, GUO Y X, et al. Comprehensive evaluation of 14 mushroom species from market based on amino acid content[J]. Food Science, 2021, 42(16): 203-208.]
- [21] WANG W L, ZHOU X R, LIU Y. Characterization and evaluation of umami taste: A review[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry Volume*, 2020, 127: 115876.
- [22] KIM Y, KIM E Y, SON H J, et al. Identification of a key umami-active fraction in modernized Korean soy sauce and the impact thereof on bitter-masking[J]. *Food Chemistry*, 2017, 233: 256-262.
- [23] 刘雨霞. 不同核桃品种内种皮苦涩味物质差异研究[D]. 太原: 山西农业大学, 2021. [LIU Y X. Study on the difference of bitter and astringent substances in walnut kernel pellicle of different varieties[D]. Taiyuan: Shanxi Agricultural University, 2021.]
- [24] AKITOMI H, TAHARA Y, YASUURA M, et al. Quantification of tastes of amino acids using taste sensors[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2013, 179: 276-281.
- [25] OGAWA T, NAKAMURA T, TSUJI E, et al. The combination effect of L-arginine and NaCl on bitterness suppression of amino acid solutions[J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 2004, 52(2): 172-177.
- [26] MELIS M, ARCA M, ARAGONI M C, et al. Dose-dependent effects of L-arginine on PROP bitterness intensity and latency and characteristics of the chemical interaction between PROP and L-arginine[J]. *PLoS One*, 2015, 10(6): e0131104.
- [27] ADAMCZYK B, ADAMCZYK S, SMOLANDER A, et al. Tannic acid and Norway spruce condensed tannins can precipitate various organic nitrogen compounds[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(3): 628-637.
- [28] 陈兆斌. 氨基酸的苦味淬灭研究及评价模型的构建[D]. 南京: 南京大学, 2013. [CHEN Z B. Research on amino acids' bitterness masking and development of novel bitterness evaluation methods[D]. Nanjing: Nanjing University, 2013.]
- [29] LIOE H N, APRIYANTONO A, TAKARA K, et al. Umami taste enhancement of MSG/NaCl mixtures by subthreshold l- α -aromatic amino acids[J]. *Journal of Food Science*, 2005, 70(7): 401-405.
- [30] 时羽杰, 邹晓勇, 糜加轩, 等. 核桃内种皮苦涩味品质代谢组学分析[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2021, 49(6): 54-64. [SHI Y J, WU X Y, MI J X, et al. Metabonomics of bitter taste quality of walnut kernel pellicle[J]. Journal of Northwest A&F University (Nat Sci Ed), 2021, 49(6): 54-64.]