

15个杂交柑橘品种的果实游离氨基酸组成及其对风味品质的影响

林媚, 张伟清, 王天玉, 柯甫志, 冯先桔, 姚周麟, 徐程楠

(浙江省柑橘研究所, 浙江台州 318020)

摘要:【目的】研究不同杂交柑橘(杂柑)游离氨基酸(free amino acid, FAA)组分含量特征及其对风味品质的影响。【方法】采用高效液相色谱法对浙江省引种的15种杂柑的17种FAA含量进行检测,同时采用味道强度值(TAV)、主成分分析(PCA)及聚类分析进行综合评价。【结果】15种杂柑均检出17种游离氨基酸(FAA),4个品种Arg含量最高,11个品种Pro含量最高。各品种的游离氨基酸总含量(TFAA)为2 605.99~6 572.68 mg·L⁻¹,以非必需氨基酸(NEAA)含量为最高,儿童必需氨基酸(CEAA)含量次高,必需氨基酸(EAA)含量最低,EAA/TFAA仅为0.84%~4.90%。品种间的药用氨基酸(MAA)含量差异较明显,MAA/TFAA为13.39%~67.80%,5个品种的MAA/TFAA≥50.00%。各品种的氨基酸组分特征不同,红映、津之辉的TFAA、呈味氨基酸、甜味氨基酸(SAA)含量为最高和次高,媛红、红美人和春见对应的鲜味氨基酸(DAA)、苦味氨基酸(BAA)和芳香族氨基酸(AAA)含量最高,EAA、MAA含量最高对应为媛红、甘平,仅春香柚的BAA>SAA。各品种Arg的TAV值为0.92~3.37,均值2.01,13个品种的TAV值>1,少数品种的Ala、Pro及Glu,其TAV值>1。PCA分析提取的4个主成分,累计方差贡献率为85.44%,较好反映杂柑中FAA的综合信息,综合得分前3位的品种为米哈亚、媛小春和红美人,聚类分析将15种杂柑分成4类。【结论】一些杂柑品种的FAA组分特征差异明显,Pro和Arg为各品种FAA的主要成分,Asp、Ala相对较高,苦味Arg为影响风味的主要因素;聚类分析与主成分分析结果基本一致,能较好反映品种间氨基酸组分的差异性进行综合评价。研究结果可为杂柑的引种推广、良种选育、开发利用及品质评价提供参考。

关键词: 杂柑; 游离氨基酸; 组分; 风味; 品质评价

中图分类号: S666.1

文献标志码: A

文章编号: 1009-9980(2022)03-0352-14

Study on the composition of free amino acid and the effects on fruit flavor quality in 15 hybrid citrus varieties

LIN Mei, ZHANG Weiqing, WANG Tianyu, KE Fuzhi, FENG Xianju, YAO Zhoulin, XU Chengnan

(Zhejiang Citrus Research Institute, Taizhou 318020, Zhejiang, China)

Abstract: 【Objective】Hybrid citrus was derived from natural or artificial cross between different citrus species, such as from mandarin and orange or pomelo. Many hybrid citrus varieties have good characteristics such as wide adaptability, easy peeling, long storage period and rich flavor. The previous research mainly focused on the performance, botany traits, biological characteristics and cultivation techniques of introduced hybrid citrus. However, few studies on the content characteristics of free amino acids (FAA) and its influence on flavor quality were reported. The content and types of FAA could be used as an important index to evaluate the nutrition, taste and flavor of fruits. Hence, the present study identified the composition of different FAA and their influence on the flavor quality of 15 hybrid varieties introduced into Zhejiang production area. 【Methods】High-performance liquid chromatography (HPLC) system with a C18-H (250 mm×4.6 mm, 5 μm) was used to determine the composition and content of FAA in the citrus fruits. Phenyl isothiocyanate acetonitrile solution was used as pre column derivatiza-

收稿日期: 2021-09-15 接受日期: 2021-11-24

基金项目: 浙江省柑橘新品种选育专项(2021C02066-1); 浙江省农业重大技术协同推广项目(2018XTTGSG011)

作者简介: 林媚, 女, 高级实验师, 硕士, 研究方向为农产品品质营养与安全。Tel: 13968403809, E-mail: 1311219778@qq.com

tion reagent. The column temperature was 40 °C, the flow rate was 0.5 mL · min⁻¹, the detection wavelength was 254 nm and the mobile phase was sodium acetate acetonitrile solution(A) and 80% acetonitrile aqueous solution(B), mobile phase gradient elution. N-leucine was used as internal standard and quantified by external standard method. The statistics and analysis of test data were processed by Microsoft SPSS 19.0 and the Excel 2007, and Visio 2016 software were used for drawing. The effect of contents of 17 free amino acids in different hybrid citrus on fruit flavor was judged by taste intensity value (TAV), and the FAA quality was evaluated by principal component analysis (PCA) and cluster analysis. **【Results】**All 15 hybrid citrus varieties contained 17 FAAs, among which Arginine (Arg) content was the highest in 4 varieties, and Proline (Pro) content was the highest in the other 11 varieties. The total free amino acids (TFAA) of the varieties ranged from 2 605.99 to 6 572.68 mg · L⁻¹. The content of non-essential amino acids (NEAA) was the highest, followed by essential amino acid (CEAA) for children, and content of essential amino acids (EAA) was the lowest. EAA/TFAA was only 0.84%-4.90%. Medicinal amino acids (MAA) showed a great variability from 13.39% to 67.80%, it was higher than 50.00% in 5 cultivars. The characteristics of amino acid components of different varieties showed significant difference. For example, the contents of TFAA, taste amino acids and sweet amino acids (SAA) of Benibae were the highest followed by Tsunokagayaki, while delicious amino acid (DAA), bitter amino acid (BAA) and aromatic amino acid (AAA) of Himeruby, Hongmeiren and Harumi were dominant. Additionally, the EAA and MAA contents of Mihaya and Kanpei were the highest. According to the flavor characteristics of each free amino acid, they were divided into four categories, including SAA, BAA, DAA and AAA. The order of the contents of 4 different flavor amino acids in the 15 hybrid citrus cultivars was SAA>BAA>DAA>AAA, but BAA>SAA>DAA>AAA in Haruka. It was found that Arg was the main factor affecting the fruit flavor with the TAV of 0.92-3.37 and a mean value of 2.01. There were 13 kinds of hybrid citrus varieties with the TAV of Arg>1, and the one of Sweet Alanine(Ala), Proline(Pro) and Delicious glutamic(Glu) in a few varieties was also >1. The total variance contribution of the four principal components was 85.44% and it was identified by PCA analysis, which could reflect the comprehensive information of FAA in hybrid citrus. The evaluation model was established by integrating the four factors: $F=0.471F_1+0.221F_2+0.169F_3+0.136F_4$. The order of the comprehensive scores of 17 kinds of FAA in the 15 hybrid citrus varieties was Mihaya > Himekoharu > Hongmeiren > Tsunokagayaki > Benibae > Harumi > Haruka > Himeruby > Ehime No.31 > Kanpei > Setoka > Asumi > Tsunonozomi > Orri mandarin > Huangmeire. The 15 hybrid citrus varieties were divided into 4 groups by cluster analysis, the results showed that Mihaya, Tsunokagayaki and Benibae were clustered into the first group, Himekoharu and Hongmeiren in the second group, Harumi in the third group, and the other varieties were clustered into the fourth group separately. **【Conclusion】**The amino acid compositions in fruits of some varieties were significantly different. Pro and Arg were preponderant in 17 free amino acids of different hybrid citrus, followed by Asp and Ala. Bitter Arg was the main factor affecting flavor of hybrid citrus fruits. The results of cluster analysis and principal component analysis were basically the same, both could comprehensively reflect and evaluate the differences of the amino acids in various varieties. The research would provide important references to the selection of hybrid citrus varieties.

Key words: Hybrid citrus; Free amino acid; Component; Flavor; Quality evaluation

中国是柑橘的重要原产地之一,品种丰富。目前,生产上栽培的主要种类有甜橙、宽皮柑橘、柚、柠檬、金柑、杂柑等^[1]。杂交柑橘(杂柑)为宽皮柑橘类(或杂种)与橙、柚(或杂种)的杂交后代,通过自然杂交或人工杂交而得,品种繁多,适应性广,因其综合双亲优点,兼有橙、橘、柚等的风味,具果形美、品质优、易剥皮、耐贮存、鲜食加工兼用等特点,故深受种植者欢迎和消费者青睐^[2-3]。从20世纪末以来,国外特别是日本杂柑品种的不断推出,我国从不同渠道引进大量杂柑品种(品系)^[4],同时,因我国南方柑橘产区品种存在上市时间集中、鲜果供货期短等结构不合理现象,故近几年通过引种一些杂柑类进行结构调整,如甘平、明日见、红美人、春香柚、媛小春、春见等品种^[5],因多数杂柑品种成熟期为翌年1—3月,需要越冬栽培,故生产上结合设施避雨、保温栽培、水肥一体化等新技术,营销模式以优质优价为特色,产业发展,效益显著。

氨基酸是组成蛋白质的基本单位,种类及含量影响植物的生长、成熟和休眠,以游离态和结合态2种形式存在^[6-7],结合态氨基酸在食用的过程中不能立即水解,对食物的滋味影响不大,而游离氨基酸FAA(free amino acid, FAA),又称非蛋白氨基酸,是一类重要的味道活性成分^[8-9],各种FAA都有独特的滋味,可呈现出鲜、甜、酸、苦及涩等味感,其含量会直接影响食物的鲜美程度,从而形成食物的不同风味^[10-13]。因此,游离氨基酸的含量和种类也常作为评价食品营养价值及口感风味的重要指标之一^[14-16]。

国内外关于中药材^[17-18]、食用菌类^[19-20]中氨基酸及游离氨基酸的相关研究较多,对猕猴桃^[21]、梨^[22]、橄榄^[23]等水果类也有一些报道,而关于柑橘果实中氨基酸的相关研究报道^[24-26]主要对结合态氨基酸的组分及营养评价开展研究,至于一些新引种杂柑类的相关报道^[27-29],则主要集中在引种表现、植物学性状、生物学特性、栽培技术等方面,而对近几年引种的杂柑果实中游离氨基酸组分含量并采用味道强度值(TAV)、主成分分析、聚类分析等多元统计分析法进行研究鲜见报道。因此,笔者在本研究中采用高效液相色谱法对浙江产区的15种杂柑果肉的17种游离氨基酸含量进行测定、比较与多元统计分析,探讨各品种间游离氨基酸组分含量特征、风味贡献及品质的综合评价,研究结果旨在为杂交柑橘的品质评价与品种选育提供参考依据。

1 材料和方法

1.1 材料

采样试验地位于浙江省象山县晓塘乡顾家村(象山甬红果蔬有限公司)柑橘园,供试果园采用大棚设施栽培,覆膜时间为10月5日至7月上旬。15个杂柑试材品种为甘平、明日见、红美人、黄美人、春香、媛小春、沃柑、春见、米哈亚、媛红、爱媛31、津之望、濑户香、津之辉、红映等,相关信息见表1。每个品种选3株树势强健、大小较一致的果树,2020年12月中旬至2021年3月上旬针对各品种果实的采收适期进行取样,从每株树冠外围不同方向随机选取大小一致、无病虫害的果实各6个,共18个果实,设3次重复。果实采后立即运回实验室,清水冲洗后用纱布吸干表面水分,去皮、去籽,将果肉匀浆制成待用试样。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器 RIGOL L3000 高效液相色谱仪(赛默飞世尔科技),C18-H(250 mm×4.6 mm, 5 μm;赛分 Amethyst),KQ2200D 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),Thermo Micro CL 17R 高速冷冻离心机(赛默飞世尔科技),旋涡混合器MS3(德国 IKA 公司)。

1.2.2 试剂 17种氨基酸标准品为缬氨酸(Val)、苏氨酸(Thr)、苯丙氨酸(Phe)、蛋氨酸(Met)、亮氨酸(Leu)、赖氨酸(Lys)、异亮氨酸(Ile)、组氨酸(His)、精氨酸(Arg)、丝氨酸(Ser)、脯氨酸(Pro)、甘氨酸(Gly)、谷氨酸(Glu)、天冬氨酸(Asp)、酪氨酸(Tyr)、丙氨酸(Ala)、胱氨酸(Cys)(sigma,纯度≥99.9%),HPLC 级 乙 腈 (J&K CHEMICAL LTD, 纯度 ≥ 99.9%),盐酸(国药集团化学试剂有限公司,优级纯,36.0%~38.0%),正亮氨酸,三乙胺(国药集团化学试剂有限公司,优级纯,纯度≥99.0%),异硫氰酸苯酯(sigma,纯度≥99.9%),正己烷(国药集团化学试剂有限公司,优级纯,纯度≥97.0%),冰醋酸(生工,纯度≥98.0%),无水乙酸钠(国药集团化学试剂有限公司,优级纯,纯度≥99.0%)。

1.3 方法

高效液相色谱法^[30-31]测定游离氨基酸,以异硫氰酸苯酯乙腈溶液为柱前衍生试剂;紫外检测器波长254 nm;色谱柱:赛分 Amethyst C18-H(250 mm×4.6 mm, 5 μm);柱温:40 °C;流速:1 mL·min⁻¹;进样体

表1 供试15个杂柑品种信息

Table 1 Information about the cultivars studied of fifteen hybrid citrus

材料编号 Material number	品种名称 Variety name	父母本 Parents	来源 Origin	采收适期(留树) Suitable harvest time (hanging on trees)
P01	甘平 Kanpei	西之香×椪柑 [(<i>C. unshiu</i> × <i>C. sinensis</i>) × <i>C. sinensis</i>] × <i>C. reticulata</i>	日本 Japan	1月下旬至2月下旬 Late January to late February
P02	明日见 Asumi	(甜春橘柚×曲洛维他甜橙)×春见 [<i>C. unshiu</i> × (<i>C. grandis</i> × <i>C. tangerine</i>) × <i>C. sinensis</i>] × [(<i>C. unshiu</i> × <i>C. sinensis</i>) × <i>C. reticulata</i>]	日本 Japan	1月下旬至3月中旬 Late January to middle March
P03	红美人 Hongmeiren	南香×天草 (<i>C. unshiu</i> × <i>C. clementina</i>) × [(<i>C. unshiu</i> × <i>C. sinensis</i>) × <i>C. unshiu</i>] × [(<i>C. erythroa</i> × <i>C. paradisi</i>) × <i>C. reticulata</i>]	日本 Japan	11月下旬至1月下旬 Late October to Late January
P04	黄美人 Huangmeiren	不详 Unknown	不详 Unknown	2月中旬至4月中旬 Middle February to middle April
P05	春香柚 Haruka	日向夏的偶发实生 <i>C. tamurana</i> Hort. Ex Tanaka	日本 Japan	12月上旬至2月下旬 Early December to late February
P06	媛小春 Himekoharu	清见×黄金柑 (<i>C. unshiu</i> × <i>C. sinensis</i>) × <i>C. sp.</i>	日本 Japan	1月下旬至2月下旬 Late January to late February
P07	沃柑 Orri mandarin	沃柑的辐射诱变 (<i>C. sinensis</i> × <i>C. tangerine</i>) × <i>C. erythroa</i>	以色列 Israel	1月下旬至4月中旬 Late January to middle April
P08	春见 Harumi	清见×椪柑 F-2432 (<i>C. unshiu</i> × <i>C. sinensis</i>) × <i>C. reticulata</i>	日本 Japan	12月下旬至2月中旬 Late December to middle February
P09	米哈亚 Mihaya	津之望×(恩科尔·兴津×清见·伊予柑) (<i>C. unshiu</i> × <i>C. sinensis</i>) × (<i>C. nobilis</i> × <i>C. deliciosa</i>) × [(<i>C. unshiu</i> × <i>C. sinensis</i>) × (<i>C. nobilis</i> × <i>C. deliciosa</i>) × <i>C. unshu</i>] × [(<i>C. unshiu</i> × <i>C. sinensis</i>) × <i>C. iyo</i>]	日本 Japan	11月下旬至1月下旬 Late November to late January
P10	媛红 Himeruby	太田椪柑×摩洛血橙 <i>C. reticulata</i> × <i>C. sinensis</i>	日本 Japan	12月中旬至1月中旬 Middle December to middle January
P11	爱媛31 Ehime No.31	津之香×佩奇桔 [(<i>C. unshiu</i> × <i>C. sinensis</i>) × <i>C. unshiu</i>] × [(<i>C. erythroa</i> × <i>C. paradisi</i>) × <i>C. reticulata</i>]	日本 Japan	1月下旬至2月下旬 Late January to late February
P12	津之望 Tsunonozomi	清见×恩科尔 (<i>C. unshiu</i> × <i>C. sinensis</i>) × (<i>C. nobilis</i> × <i>C. deliciosa</i>)	日本 Japan	12月中旬至1月中旬 Middle December to middle January
P13	濑户香 Setoka	(清见×恩科2号)×默科特橘橙 [(<i>C. unshiu</i> × <i>C. sinensis</i>) × (<i>C. nobilis</i> × <i>C. deliciosa</i>)] × <i>C. sp.</i>	日本 Japan	2月上旬至3月上旬 Early February to early March
P14	津之辉 Tsunokagayaki	(清见×兴津)×恩科尔 [(<i>C. unshiu</i> × <i>C. sinensis</i>) × <i>C. unshiu</i>] × (<i>C. nobilis</i> × <i>C. deliciosa</i>)	日本 Japan	2月中旬至3月中旬 Middle February to middle March
P15	红映 Benibae	(林温州×福原甜橙)×恩科橘 (<i>C. unshiu</i> × <i>C. sinensis</i>) × (<i>C. nobilis</i> × <i>C. deliciosa</i>)	日本 Japan	12月下旬至2月中旬 Late December to middle February

积: 10 μL; 流动相: A 乙酸钠-乙腈溶液; B 80%乙腈水溶液, 流动相梯度洗脱; 正亮氨酸作内标物。

必需氨基酸(essential amino acids, EAAs)、非必需氨基酸(non essential amino acids, NEAAs)、药用氨基酸(medicinal amino acids, MAAs)、呈味氨基酸(taste-active amino acids, TAAs)^[14, 32], 半必需氨基酸(儿童必需氨基酸, child essential amino acids, CEAAAs)参照文献[17, 25]。

1.4 数据分析

采用 Excel 2007 及 Visio 2016 软件进行绘图, SPSS Statistic 19.0 进行各种数据统计分析。实验数据均为 3 次重复独立检测所得数值的平均值。

味道强度值(taste active value, TAV)为呈味物

质含量值与呈味特质味觉阈值的比值, 数据采用 Excel 软件完成。

2 结果与分析

2.1 不同杂柑品种游离氨基酸的组成与含量

15 种杂柑果肉的 17 种游离氨基酸(FAA)检测结果见表 2, 表中显示各种杂柑均检出 17 种 FAA, 包含 7 种 EAAs、2 种 CEAAAs 及 8 种 NEAAs。其中, 7 种 EAAs 为赖氨酸(Lys)、苯丙氨酸(Phe)、苏氨酸(Thr)、缬氨酸(Val)、亮氨酸(Leu)、蛋氨酸(Met)、异亮氨酸(Ile), 2 种 CEAAAs 为组氨酸(His)和精氨酸(Arg), 8 种 NEAAs 为丝氨酸(Ser)、脯氨酸(Pro)、甘氨酸(Gly)、谷氨酸(Glu)、天冬氨酸(Asp)、酪氨酸

表 2 不同杂柑果肉游离氨基酸组成

Table 2 Free amino acids composition of different hybrid citrus varieties

(mg · L⁻¹)

品种 Variety	必需氨基酸EAA					半必需氨基酸CEAA					非必需氨基酸NEAA										
	缬氨酸 Val	苏氨酸 Thr	苯丙氨酸 Phe	蛋氨酸 Met	亮氨酸 Leu	赖氨酸 Lys	异亮氨酸 Ile	组氨酸 His	精氨酸 Arg	丝氨酸 Ser	脯氨酸 Pro	缬氨酸 Val	苏氨酸 Thr	苯丙氨酸 Phe	蛋氨酸 Met	亮氨酸 Leu	赖氨酸 Lys	异亮氨酸 Ile	组氨酸 His	精氨酸 Arg	丝氨酸 Ser
P01	12.92±0.09 g	18.85±0.35 f	29.80±0.09 d	7.02±0.12 c	14.74±0.14 c	34.62±0.41 b	8.08±0.85 d	12.03±1.24 f	1 317.96±8.30 d	134.31±0.45 f	1 183.56±15.58 i										
P02	9.77±0.26 h	16.73±0.68 g	20.85±0.30 e	3.45±0.34 g	7.35±0.24 f	17.59±0.10 h	6.00±0.07 e	19.04±1.54 bcd	641.30±5.70 hi	156.26±1.41 e	2 027.91±87.84 e										
P03	24.80±1.34 b	22.12±2.02 d	28.51±2.29 d	5.65±0.19 d	25.17±2.81 a	35.34±1.51 b	16.27±1.77 a	20.32±0.83 bc	1 687.37±107.75 a	168.46±4.06 d	2 028.19±157.03 e										
P04	6.61±0.02 j	5.89±0.14 h	3.69±0.05 k	0.59±0.02 i	3.99±0.01 g	13.99±0.03 i	6.26±1.13 c	6.17±0.12 g	1 534.83±2.96 b	105.46±0.08 i	2 162.66±14.04 d										
P05	19.22±1.69 e	19.73±0.40 ef	18.31±1.20 f	1.56±0.78 h	14.04±1.76 c	27.30±0.36 e	9.16±0.64 d	19.79±2.84 bcd	1 635.73±178.33 a	127.00±3.82 g	681.38±73.81 k										
P06	29.12±1.99 a	34.41±3.23 b	31.77±2.34 c	3.94±0.73 fg	20.83±2.21 b	38.90±1.44 a	15.66±1.37 a	25.13±1.50 a	783.73±42.76 fg	194.51±4.35 c	1 905.99±123.19 f										
P07	3.37±0.07 i	23.19±0.60 d	13.11±0.03 g	1.68±1.35 h	1.86±0.12 h	20.02±0.01 fg	4.94±0.05 e	10.88±0.90 f	700.29±7.01 gh	119.40±1.43 h	2 247.42±0.73 d										
P08	3.74±0.07 i	21.87±0.51 de	36.12±0.02 b	1.00±0.01 hi	2.86±0.09 gh	10.59±0.06 j	3.40±0.84 f	22.42±0.90 ab	1 021.92±1.47 e	132.33±0.20 f	801.27±1.06 j										
P09	29.28±0.11 a	37.05±0.58 a	47.70±0.02 a	9.08±0.25 a	14.28±0.02 c	31.36±0.14 d	13.16±0.04 b	25.27±0.12 a	833.76±6.13 f	297.72±1.16 b	2 823.77±4.78 c										
P10	21.42±0.04 d	21.08±0.42 def	11.67±0.21 hi	4.09±0.26 efg	9.58±0.03 e	28.32±0.02 e	9.26±0.31 d	23.55±0.28 ab	959.80±14.40 e	165.06±0.28 d	1 674.02±2.45 g										
P11	23.87±0.15 bc	19.54±0.80 f	12.37±0.06 hi	4.60±0.32 ef	11.81±0.26 d	28.03±0.26 e	11.15±0.03 c	18.44±0.89 cd	1 004.14±30.30 e	159.59±0.74 e	1 777.87±12.42 g										
P12	14.07±0.06 g	19.70±1.25 ef	10.06±0.02 j	3.77±0.03 fg	7.58±0.05 f	19.30±0.13 g	8.31±0.09 d	13.85±0.05 ef	496.80±7.56 j	159.76±0.40 e	1 911.17±4.91 f										
P13	15.61±0.69 f	19.77±0.74 ef	11.36±0.26 ij	4.93±0.09 de	7.50±0.25 f	33.09±0.13 c	8.81±0.33 d	16.06±6.62 de	1 429.60±88.53 c	154.71±5.94 e	1 297.31±13.38 h										
P14	23.14±0.42 c	23.35±0.37 cd	20.05±0.03 e	9.21±0.45 a	13.13±0.22 cd	20.95±0.14 f	12.00±0.51 bc	16.23±0.05 de	458.86±9.95 j	306.63±9.95 a	4 286.41±85.64 b										
P15	23.50±0.47 bc	25.39±0.94 c	20.16±0.20 e	8.06±0.14 b	13.06±0.50 cd	20.25±0.17 fg	12.30±0.16 bc	16.32±0.79 de	552.83±18.31 ij	306.99±18.31 a	4 560.00±60.54 a										
平均值	16.96±9.15	21.91±7.06	21.04±11.51	4.58±2.77	11.19±6.34	25.31±8.28	9.66±3.73	17.70±5.58	1 003.93±414.98	179.21±66.62	2 091.26±1075.84										
Average	169.04	142.22	209.17	188.21	208.31	111.85	133.24	107.91	122.37	112.45	185.47										
CV/%	169.04	142.22	209.17	188.21	208.31	111.85	133.24	107.91	122.37	112.45	185.47										

品种 Variety	必需氨基酸NEAA					总游离氨基酸 TFAs					必需氨基酸 EAAs					药用氨基酸 MAAs					EAA%/MAAs/ TFAs/%		
	甘氨酸 Gly	谷氨酸 Glu	天冬氨酸 Asp	酪氨酸 Tyr	丙氨酸 Ala	胱氨酸 Cys	天门冬氨酸 Aspartic acid	谷氨酸 Glutamic acid	丙氨酸 Alanine	缬氨酸 Valine	缬氨酸 Valine	缬氨酸 Valine	缬氨酸 Valine	缬氨酸 Valine	缬氨酸 Valine	缬氨酸 Valine	缬氨酸 Valine	缬氨酸 Valine	缬氨酸 Valine	缬氨酸 Valine	缬氨酸 Valine	缬氨酸 Valine	缬氨酸 Valine
P01	9.81±0.40 h	203.99±2.76 b	632.77±6.88 b	6.89±0.67 ef	48.58±0.32 k	0.17±0.10 ef	3 676.10±28.42 f	126.02±0.69 c	2 257.60±12.91 a	3.42	61.41												
P02	16.57±0.50 f	180.38±1.35 c	763.15±57.62 a	6.13±0.50 efg	69.86±0.52 j	0.51±0.15 ef	3 962.87±145.62 e	81.74±0.63 f	1 656.78±56.93 c	2.06	41.81												
P03	18.90±1.05 de	88.79±6.66 g	180.77±13.66 g	14.07±1.15 c	129.45±4.70 g	8.99±1.82 bc	4 503.17±304.02 d	157.85±11.40 b	2 084.57±132.38 b	3.51	46.29												
P04	17.22±0.11 ef	101.09±3.92 f	82.50±0.56 i	2.82±0.14 fg	87.40±0.29 i	9.49±0.04 b	4 144.66±11.22 e	35.02±1.05 h	1 760.71±1.53 c	0.84	42.48												
P05	23.06±3.07 c	80.39±6.28 g	239.89±10.04 ef	11.86±1.59 cd	93.64±9.82 i	4.59±1.06 d	3 026.68±282.44 g	109.34±4.53 d	2 052.13±188.62 b	3.61	67.80												
P06	27.74±1.82 b	108.55±7.56 f	65.11±6.34 i	20.25±1.40 b	247.23±21.64 d	8.38±0.51 c	3 561.25±113.79 f	174.64±12.50 a	1 100.83±48.13 f	4.90	31.91												
P07	19.43±0.64 d	41.45±4.81 i	236.65±1.74 ef	1.73±0.09 g	60.55±0.29 jk	1.17±0.06 e	3 507.13±15.87 f	68.16±0.85 g	1 036.23±12.68 f	1.94	29.55												
P08	15.89±0.02 f	155.78±0.23 e	249.33±0.49 e	52.08±9.54 a	61.97±0.20 j	13.43±0.32 a	2 605.99±8.11 h	79.57±1.29 f	1 545.55±7.39 d	3.05	59.31												
P09	27.88±0.08 b	70.69±1.35 h	342.99±6.61 d	15.24±0.10 c	532.22±0.92 c	0.49±0.02 ef	5 151.92±5.08 c	181.89±0.62 a	1 392.97±11.17 e	3.53	27.04												
P10	12.39±0.06 g	408.16±0.26 a	534.86±11.59 c	8.06±0.32 de	61.10±0.03 jk	0.32±0.02 ef	3 952.73±4.59 e	106.42±0.21 de	1 976.93±2.23 b	2.67	50.01												
P11	16.47±0.01 f	123.29±6.09 e	145.15±8.25 h	7.99±0.11 de	145.43±0.20 f	0.47±0.06 ef	3 510.18±2.09 f	111.36±0.22 d	1 353.84±16.96 e	3.17	38.57												
P12	16.70±0.04 f	84.62±6.89 g	209.74±8.62 fg	7.62±0.13 de	213.34±0.81 e	0.05±0.02 f	3 196.45±25.58 g	82.78±0.96 f	856.19±23.03 g	2.59	26.79												
P13	17.46±0.81 ef	164.06±8.39 d	331.35±34.76 d	5.34±0.55 efg	114.85±5.38 h	0.47±0.07 ef	3 632.22±89.28 f	101.07±1.83 e	2 004.69±65.83 b	2.78	55.19												
P14	35.29±0.43 a	125.47±4.05 e	176.86±18.78 gh	22.10±0.20 b	761.59±3.09 a	0.53±0.06 ef	6 311.81±97.10 b	121.83±1.22 c	882.93±13.19 g	1.93	13.98												
P15	35.38±1.42 a	122.04±2.20 e	88.66±4.03 i	19.97±1.71 b	747.23±13.43 b	0.54±0.13 ef	122.72±2.92 c	122.72±2.92 c	880.40±13.98 g	1.87	13.39												
平均值	20.68±7.55	137.25±84.88	285.32±202.69	13.48±12.34	224.97±241.54	3.31±4.41	4 087.73±1109.62	110.63±39.03	1 522.76±482.91	2.71	37.25												
Average	20.68±7.55	137.25±84.88	285.32±202.69	13.48±12.34	224.97±241.54	3.31±4.41	4 087.73±1109.62	110.63±39.03	1 522.76±482.91	2.71	37.25												
CV/%	72.27	89.84	91.47	96.68	93.62	99.63	97.04	132.76	92.03	149.82	146.07												

注:同列不同小写字母代表不同品种间在 0.05 水平上差异显著。下同。

Note: Different small letters in the same column indicate significant differences among different cultivars at *p* < 0.05. The same below.

(Tyr)、丙氨酸(Ala)、胱氨酸(Cys),药用氨基酸MAAs包括Phe、Met、Leu、Lys、Arg、Gly、Glu、Asp、Tyr等9种。17种氨基酸均值变异系数为72.27%~209.17%,表示不同游离氨基酸在各品种间的含量差异明显,同时,差异性分析也显示各种氨基酸在较多品种间为显著差异,相对而言,较多品种在胱氨酸(Cys)中差异性较少,另外,同一品种中各种氨基酸含量差异也比较明显。

各品种的总游离氨基酸TFAAs含量(ρ ,后同)为2 605.99~6 572.68 mg·L⁻¹,最高含量为最低含量的252.21%,品种间含量由高至低的排序为P15(红映)>P14(津之辉)>P09(米哈亚)>P03(红美人)>P04(黄美人)>P02(明日见)>P10(媛红)>P01(甘平)>P13(濂户香)>P06(媛小春)>P11(爱媛31)>P07(沃柑)>P12(津之望)>P05(春香柚)>P08(春见),各品种间差异性分析结果:含量最高的前4个品种P15、P14、P09和P03为两两差异显著,P04、P02和P10为差异不显著,P01、P13、P06、P11和P07为差异不显著,P12和P05为差异不显著,最低含量P08与所有品种差异显著。同时,15种杂柑的17种FAA含量均值排序为Pro>Arg>Asp>Ala>Ser>Glu>Lys>Thr>Phe>Gly>His>Val>Tyr>Leu>Ile>Met>Cys,其中排序前6位的Pro、Arg、Asp、Ala、Ser及Glu分别占TFAA的51.16%、24.56%、6.98%、5.50%、4.38%和3.36%,Pro和Arg占比合计为75.72%,Pro、Arg和Asp占比合计为82.70%,Pro、Arg、Asp、Ala、Ser和Glu合计占比为95.94%。17种FAA在各种杂柑中含量排序不一致,其中4个品种(P01、P05、P08、P13)以Arg含量最高、Pro次高、其次为Asp,而其余11个品种则Pro含量最高,Arg次高对应8个品种、Ala为2个品种及Asp为1个品种;各品种中FAA含量第3的分别为Asp、Arg、Ala和Ser,各对应品种数4、3、3和2。15个品种中各FAA含量差异明显,Pro含量最高、次高分别为P15(4 560.00 mg·L⁻¹)和P14(4 286.41 mg·L⁻¹),最低为P05(681.38 mg·L⁻¹),最高约为最低的6倍,P15和P14为显著差异,P05与所有品种显著差异;Arg含量最高、次高分别为P03(1 687.37 mg·L⁻¹)和P05(1 635.73 mg·L⁻¹),二者为差异不显著,最低为P14(458.86 mg·L⁻¹),最高约为最低3.7倍;Asp含量最高、次高分别为P02(763.15 mg·L⁻¹)和P01(632.77 mg·L⁻¹),最低P06(65.11 mg·L⁻¹),最高约为

最低的12倍;Ala、Ser含量最高、次高为P14、P15,Ala含量最低P01,Ser含量最低P04,Glu含量最高和最低分别对应为P10、P07。

各品种EAA含量为35.02~181.89 mg·L⁻¹,均值110.63 mg·L⁻¹,含量最高和次高分别为P09(181.89 mg·L⁻¹)和P06(174.64 mg·L⁻¹),二者为差异不显著,最低为P04(35.02 mg·L⁻¹),与所有品种显著差异;各品种EAA/TFAA仅为0.84%~4.90%,均值2.71%,P06为最大,P04最小,整体各杂柑品种EAA含量处于较低水平。MAAs含量为856.19~2 257.60 mg·L⁻¹,MAA/TFAA为13.39%~67.80%,其中P05、P01、P08、P13和P10共5个样品的MAA/TFAA大于50.00%,MAA含量最高为P01,与其余品种为显著差异,含量相对较高依次为P03、P05、P13和P10且这4个品种间MAA含量差异不显著。对于P08,尽管MAA含量不高,因TFAA为最低,因此MAA/TFAA相对较高。MAA含量最低为P12、次低分别为P14和P15,这3个品种的MAA含量为不显著差异,而MAA/TFAA最低为P15和P14,分别仅为13.39%和13.98%。CEAAs由Arg与His组成,其中Arg含量为458.86~1 687.37 mg·L⁻¹,均值1 003.97 mg·L⁻¹,而His含量仅6.17~25.27 mg·L⁻¹,均值17.70 mg·L⁻¹,说明CEAAs以Arg为主,各品种CEAA/TFAA的均值为24.99%。NEAAs由8种FAA组成,其在各品种的含量均值为3.31~2 091.26 mg·L⁻¹,排序为Pro>Asp>Ala>Ser>Glu>Gly>Tyr>Cys,这些FAA在不同品种中含量排序也存在差异,NEAA/TFAA的均值为72.26%。因此,NEAA为杂柑FAA的主要组分,其次为CEAA,EAA含量最低。

2.2 不同杂柑品种的呈味氨基酸比较

17种氨基酸均为呈味氨基酸(taste-active amino acids, TAA),按照其呈味特点分为4类,分别为苦味氨基酸(bitter amino acid, BAA),由Val、Met、Leu、Ile、Arg组成;甜味氨基酸(sweet amino acid, SAA),包括Thr、His、Ser、Pro、Gly、Ala;鲜味氨基酸(delicious amino acid, DAA),包括Glu、Asp、Lys;芳香族氨基酸(Aromatic amino acid, AAA),包括Cys、Tyr、Phe^[14,32],不同杂柑品种4种呈味氨基酸含量见图1。由图1可见,15个杂柑的鲜味氨基酸DAA(图1-A)含量以P10(971.34 mg·L⁻¹)最高、相对较高的为P02(961.12 mg·L⁻¹)和P01(871.38 mg·L⁻¹),其中P10和P02差异不显著,与P01为差异显著,而含量最低为

P04($197.57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、较低为P06($212.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和P15($230.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),这三者间为差异不显著,最高P10约为最低P04的5倍。甜味氨基酸SAA(图1-B)含量最高、次高和较高的分别为P15($5691.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、P14($5429.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和P09($3743.91 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),三者间两两差异显著,而含量最低和次低则分别为P05

($964.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和P08($1055.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),二者为差异不显著,且含量最高P15约为最低P05的6倍。苦味氨基酸BAA含量(图1-C)以P03、P05为最高、次高,分别为 $1759.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1679.74 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,二者差异不显著,同时,含量相对较高为P04($1546.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、P13($1466.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、P01

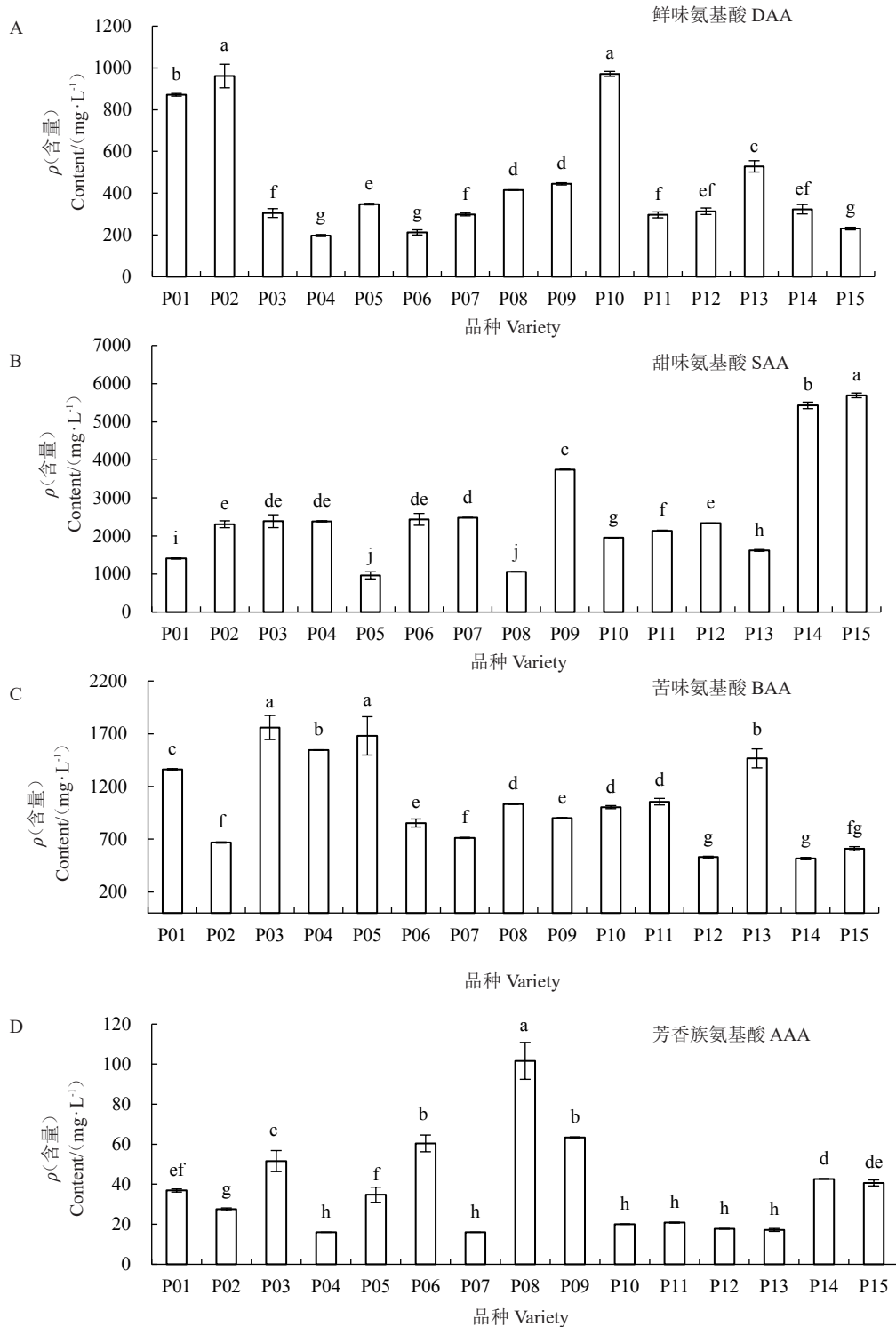


图1 不同杂柑品种呈味氨基酸含量

Fig. 1 content of taste-active amino acids in different hybrid citrus varieties

(1 360.72 mg·L⁻¹),其中P04和P13为差异不显著,与P01为差异显著。芳香族氨基酸AAA(图1-D)的含量整体较低,最高P08,仅为101.63 mg·L⁻¹,与其余品种显著差异,次高P09(63.43 mg·L⁻¹)和P06(60.39 mg·L⁻¹),为差异不显著,同时,AAA含量较低的P04、P07、P10、P11、P12和P13均为差异不显著,AAA较其他呈味氨基酸有较多品种为差异不显著。通过比较15个杂柑中各类呈味氨基酸含量,仅P05为BAA>SAA>DAA>AAA,其余14个品种均为SAA>BAA>DAA>AAA(P08的SAA略高于BAA),且各品种SAA、BAA、DAA和AAA含量的均值与总呈味氨基酸含量的比值分别为62.52%、

25.60%、10.96%和0.92%。上述分析表明,各类呈味氨基酸在较多品种间存在差异性及其特性,多数杂柑以SAA含量为最高P05例外,SAA含量在呈味氨基酸中占比最大。

不同氨基酸的味觉感知阈值不同,并非氨基酸含量越高对食品风味的贡献就一定越大^[4],为此,采用TAV值进一步分析各呈味氨基酸对果品风味的影响,15种杂柑各呈味氨基酸的味觉活度值(TAV)见表3,当TAV>1时,则表示该氨基酸对风味影响存在贡献。由表3可见,各呈味氨基酸TAV>1的主要为BAA中的Arg,值为0.92~3.37,均值2.01,除品种P12、P14的TAV值约小于1,其余13种杂柑的

表3 不同杂柑品种呈味氨基酸的味觉活度值(TAV)

Table 3 Taste activity values of flavor amino acids in different hybrid citrus varieties

分类 Sort	氨基酸 FAA	味道阈值 Taste threshold/ (mg·g ⁻¹)	TAV值															平均值 Average
			P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10	P11	P12	P13	P14	P15	
鲜味 氨基酸 DAA	Glu	0.3	0.68	0.60	0.30	0.34	0.27	0.36	0.14	0.52	0.24	1.36	0.41	0.28	0.55	0.42	0.41	0.46
	Asp	1.0	0.63	0.76	0.18	0.08	0.24	0.07	0.24	0.25	0.34	0.53	0.15	0.21	0.33	0.18	0.09	0.29
	Lys	0.5	0.07	0.04	0.07	0.03	0.05	0.08	0.04	0.02	0.06	0.06	0.06	0.04	0.07	0.04	0.04	0.05
甜味 氨基酸 SAA	Thr	2.6	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	His	0.2	0.06	0.10	0.10	0.03	0.10	0.13	0.05	0.11	0.13	0.12	0.09	0.07	0.08	0.08	0.08	0.09
	Ser	1.5	0.09	0.10	0.11	0.07	0.08	0.13	0.08	0.09	0.20	0.11	0.11	0.11	0.10	0.20	0.20	0.12
	Pro	3.0	0.39	0.68	0.68	0.72	0.23	0.64	0.75	0.27	0.94	0.56	0.59	0.64	0.43	1.43	1.52	0.70
苦味 氨基酸 BAA	Gly	1.3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02
	Ala	0.6	0.08	0.12	0.22	0.15	0.16	0.41	0.10	0.10	0.89	0.10	0.24	0.36	0.19	1.27	1.25	0.37
	Val	0.4	0.03	0.02	0.06	0.00	0.05	0.07	0.01	0.01	0.07	0.05	0.06	0.04	0.04	0.06	0.06	0.04
	Met	0.3	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03
	Leu	1.9	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
	Ile	0.9	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	Arg	0.5	2.64	1.28	3.37	3.07	3.27	1.57	1.40	2.04	1.67	1.92	2.01	0.99	2.86	0.92	1.11	2.01
芳香族 氨基酸 AAA	Cys	0.02	0.01	0.03	0.45	0.47	0.23	0.42	0.06	0.67	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.03	0.03	0.17
	Tyr	2.6	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
	Phe	0.9	0.03	0.02	0.03	0.00	0.02	0.04	0.01	0.04	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02

TAV值均大于1。另外,SAA中的Ala和Pro,对应品种P15和P14,其TAV值均大于1,DAA中的Glu,P10的TAV>1。总之,15种杂柑的FAA对风味有贡献的主要为Arg、Ala、Pro和Glu,而对多数品种的风味有贡献的为Arg,故Arg为杂柑风味的主要影响因素。

2.3 不同杂柑品种氨基酸的相关性分析

15种杂柑的17种FAA相关性分析结果见表4,各氨基酸指标间存在正相关和负相关,大部分呈显著相关性,尤其Ser、Gly、His、Thr、Ala、Val、Met、Leu

等氨基酸之间相关性达较高水平,其中Ser与Ala相关系数为0.957,为所有相关系数中最高,较高的还有Ile与Leu、Val的相关系数分别为0.905、0.902,呈极显著正相关。Glu除与Gly、Asp外,与其他氨基酸间的相关性相对较差且多数为负相关。

2.4 不同杂柑品种氨基酸的主成分分析

各品种的游离氨基酸PCA分析结果见表5和表6。表5可见,4个主成分特征值大于1的累计方差贡献率为85.44%,因此,选用这4个主要成分作为数据分析的有效成分。17个氨基酸指标在4个主成分

表 4 游离氨基酸指标间的相关性分析

Table 4 Correlation analysis of free amino acids in different hybrid citrus varieties

项目 Item	Asp	Glu	Ser	Gly	His	Arg	Thr	Ala	Pro	Tyr	Val	Met	Cys	Ile	Leu	Phe	Lys
Asp	1																
Glu	0.572**	1															
Ser	-0.200	-0.096	1														
Gly	-0.519**	-0.420**	0.828**	1													
His	0.091	0.237	0.330*	0.202	1												
Arg	-0.020	0.007	-0.537**	-0.416**	-0.093	1											
Thr	-0.134	-0.164	0.619**	0.524**	0.682**	-0.385**	1										
Ala	-0.362*	-0.232	0.957**	0.894**	0.123	-0.538**	0.470**	1									
Pro	-0.303*	-0.186	0.835**	0.784**	-0.101	-0.586**	0.265	0.895**	1								
Tyr	-0.232	-0.019	0.246	0.270	0.446**	-0.145	0.325*	0.243	0.016	1							
Val	-0.182	0.038	0.667**	0.513**	0.634**	-0.121	0.695**	0.529**	0.337*	0.044	1						
Met	0.068	0.035	0.838**	0.505**	0.202	-0.328*	0.507**	0.752**	0.645**	0.012	0.674**	1					
Cys	-0.399**	-0.195	-0.337*	-0.065	0.133	0.439**	-0.103	-0.287	-0.327*	0.570**	-0.254	-0.518**	1				
Ile	-0.356*	-0.140	0.580**	0.525**	0.439**	0.031	0.576**	0.489**	0.392**	-0.011	0.902**	0.604**	-0.037	1			
Leu	-0.152	-0.085	0.371*	0.323*	0.449**	0.230	0.473**	0.269	0.149	0.031	0.804**	0.507**	0.083	0.905**	1		
Phe	0.129	-0.149	0.406**	0.251	0.611**	-0.060	0.724**	0.252	0.019	0.559**	0.393**	0.409**	0.240	0.336*	0.447**	1	
Lys	0.060	0.094	0.117	0.000	0.378*	0.319*	0.482**	-0.038	-0.162	-0.275	0.697**	0.407**	-0.178	0.707**	0.764**	0.306*	1

注: *、**分别表示显著相关($p < 0.05$)和极显著相关($p < 0.01$)。

Note: *, ** represents the significance at the level of 0.05 and 0.01, respectively.

上的载荷为表6,其中PCA1中载荷值较高且正相关的氨基酸有 Ser、Gly、His、Thr、Ala、Pro、Met、Ile、Leu、Phe等,以Ser载荷值0.913为最大,主要体现杂柑FAA品质的差异,PCA1方差贡献率40.51%;PCA2中载荷值较高为Lys、Arg、Leu、His等,主要体现不同杂柑MAA的含量差异,方差贡献率为18.89%;PCA3中载荷值较高为Cys、Tyr、Phe,体现不同杂柑材料中AAA的含量差异,方差贡献率为14.45%,而PCA4中载荷值较大为Asp、Glu等,主要体现不同杂柑材料中DAA的含量差异,方差贡献率为11.60%。

2.5 不同杂柑品种FAAs的综合评价

由于PCA中的4个组分反映了样品中17种FAAs信息的85.44%,因此,利用这4个组分进行15

种杂柑的FAAs综合评价是可行的。PCA得到的F₁、F₂、F₃、F₄这4个新的综合指标来代替原来17个指标对氨基酸进行分析,获得不同杂柑FAAs的4个主成分线性关系分别为:

$$F_1 = -0.040X_1 - 0.025X_2 + 0.133X_3 + 0.115X_4 + 0.076X_5 - 0.057X_6 + 0.115X_7 + 0.121X_8 + 0.096X_9 + 0.034X_{10} + 0.126X_{11} + 0.120X_{12} - 0.033X_{13} + 0.119X_{14} + 0.097X_{15} + 0.670X_{16} + 0.064X_{17}$$

$$F_2 = 0.075X_1 + 0.080X_2 - 0.103X_3 - 0.133X_4 + 0.172X_5 + 0.188X_6 + 0.073X_7 - 0.161X_8 - 0.208X_9 + 0.008X_{10} + 0.111X_{11} - 0.027X_{12} + 0.089X_{13} + 0.109X_{14} + 0.178X_{15} + 0.123X_{16} + 0.228X_{17}$$

$$F_3 = -0.232X_1 - 0.186X_2 - 0.022X_3 + 0.102X_4 + 0.82X_5 + 0.043X_6 + 0.060X_7 + 0.013X_8 - 0.044X_9 + 0.314X_{10} - 0.074X_{11} - 0.154X_{12} + 0.349X_{13} - 0.027X_{14} - 0.017X_{15} + 0.150X_{16} - 0.142X_{17}$$

$$F_4 = 0.312X_1 + 0.263X_2 + 0.070X_3 - 0.080X_4 + 0.238X_5 - 0.233X_6 + 0.136X_7 - 0.005X_8 - 0.049X_9 + 0.239X_{10} - 0.051X_{11} + 0.041X_{12} - 0.061X_{13} - 0.197X_{14} - 0.167X_{15} + 0.216X_{16} - 0.136X_{17}$$

上述4个主成分从不同方面体现不同杂柑品种的FAA总体水平,表7可见,F1上得分最高和最低分别为P09和P04,F2为P03和P15,F3为P08和

表 5 主成分特征值和贡献率

Table 5 Eigenvalue of the principal components and cumulative contribution rates

主成分 Principal component	特征值 Eigenvalue	贡献率 Contribution rate/%	累计贡献率 Cumulative contribution rate/%
1	6.89	40.51	40.51
2	3.21	18.89	59.39
3	2.46	14.45	73.84
4	1.97	11.60	85.44

表6 主成分载荷矩阵与系数

Table 6 Principal component load matrix and coefficient

氨基酸 Amino acid	主成分1 PCA1		主成分2 PCA2		主成分3 PCA3		主成分4 PCA4	
	载荷 Load	系数 Coefficient	载荷 Load	系数 Coefficient	载荷 Load	系数 Coefficient	载荷 Load	系数 Coefficient
Asp	-0.274	-0.040	0.239	0.075	-0.571	-0.232	0.615	0.312
Glu	-0.171	-0.025	0.255	0.080	-0.457	-0.186	0.519	0.263
Ser	0.913	0.133	-0.332	-0.103	-0.054	-0.022	0.139	0.070
Gly	0.792	0.115	-0.426	-0.133	0.250	0.102	-0.158	-0.080
His	0.522	0.076	0.553	0.172	0.201	0.082	0.470	0.238
Arg	-0.389	-0.057	0.602	0.188	0.106	0.043	-0.459	-0.233
Thr	0.794	0.115	0.236	0.073	0.148	0.060	0.269	0.136
Ala	0.830	0.121	-0.518	-0.161	0.032	0.013	-0.009	-0.005
Pro	0.661	0.096	-0.668	-0.208	-0.109	-0.044	-0.097	-0.049
Tyr	0.236	0.034	0.026	0.008	0.772	0.314	0.472	0.239
Val	0.866	0.126	0.357	0.111	-0.181	-0.074	-0.100	-0.051
Met	0.825	0.120	-0.085	-0.027	-0.378	-0.154	0.080	0.041
Cys	-0.228	-0.033	0.285	0.089	0.858	0.349	-0.119	-0.061
Ile	0.821	0.119	0.349	0.109	-0.067	-0.027	-0.389	-0.197
Leu	0.667	0.097	0.572	0.178	-0.041	-0.017	-0.330	-0.167
Phe	0.539	0.078	0.395	0.123	0.367	0.150	0.426	0.216
Lys	0.437	0.064	0.732	0.228	-0.348	-0.142	-0.269	-0.136

P10, F4为P08和P04, 而单独使用一个主成分不能对其品质作出综合评价, 因此以每个主成分对应方差的相对贡献率为权重建立综合评价模型为 $F=0.471F_1+0.221F_2+0.169F_3+0.136F_4$, 最终获得15种杂柑综合得分及排名, 分数高低反映各品种FAA综合质量的高低。从表7可知, 综合得分由高到低排序

表7 不同杂柑品种成分得分和综合评估

Table 7 Principal component scores and comprehensive assessment of FAAs of different hybrid citrus varieties

品种 variety	F1	F2	F3	F4	F	排名 Ranking
P01	-0.230	0.203	-0.215	0.045	-0.197	10
P02	-0.325	-0.066	-0.146	0.186	-0.351	12
P03	0.255	0.343	0.082	-0.187	0.493	3
P04	-0.749	-0.215	0.100	-0.216	-1.080	15
P05	-0.193	0.181	0.082	-0.107	-0.038	7
P06	0.542	0.267	0.160	-0.052	0.916	2
P07	-0.429	-0.234	-0.004	-0.035	-0.702	14
P08	-0.439	0.026	0.446	0.264	0.296	6
P09	0.805	0.069	0.005	0.110	0.989	1
P10	-0.166	0.170	-0.240	0.177	-0.059	8
P11	-0.021	0.047	-0.076	-0.086	-0.135	9
P12	-0.185	-0.180	-0.055	-0.024	-0.445	13
P13	-0.210	0.082	-0.134	-0.057	-0.318	11
P14	0.670	-0.345	-0.015	0.007	0.316	4
P15	0.675	-0.348	0.009	-0.024	0.313	5

为P09(米哈亚)>P06(媛小春)>P03(红美人)>P14(津之辉)>P15(红映)>P08(春见)>P05(春香柚)>P10(媛红)>P11(爱媛31)>P01(甘平)>P13(濂户香)>P02(明日见)>P12(津之望)>P07(沃柑)>P04(黄美人), 其中6个品种的综合值大于0, 其余9个品种为负数, 说明这些品种的游离氨基酸低于平均水平。

2.6 不同品种杂柑氨基酸的聚类分析

各品种的17种FAA含量经标准化后采用ward最小方差和欧氏距离法进行聚类分析结果为图2, 由图2可见, 15个杂柑品种分成4类, 第1类由品种P14津之辉、P15红映和P09米哈亚组成, 特点为TFAA和SAA含量高, EAA较高, MAA较低; 第2类由P03红美人、P06媛小春组成, TFAA含量较高、EAA含量高; 第3类品种P08春见, 其TFAA和SAA含量最低, 但AAA最高; 第4类包括9个品种, 由P07沃柑、P12津之望、P04黄美人、P11爱媛31、P13濂户香、P05春香柚、P01甘平、P02明日见及P10媛红组成, 相互之间关联性较强, TFAA含量相对较低, 基本低于平均水平。

3 讨论

自然界中常见的氨基酸20多种, 氨基酸是柑橘

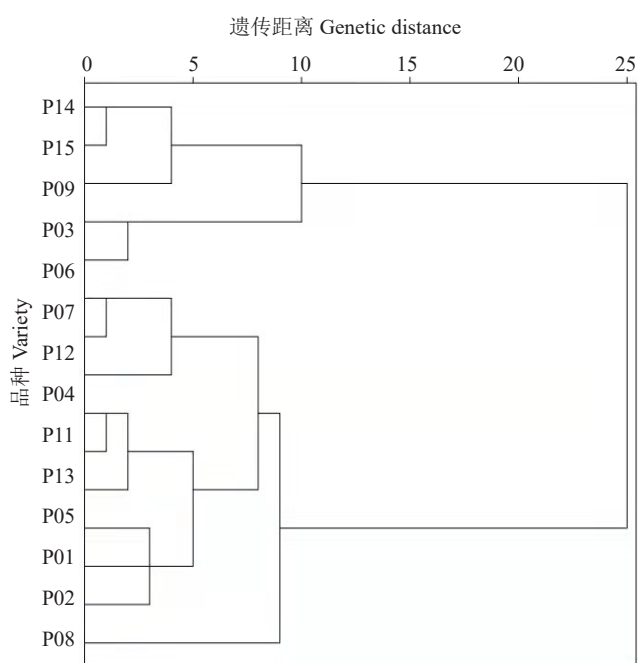


图2 不同杂柑品种的聚类分析

Fig. 2 Cluster analysis diagram of different hybrid citrus varieties

果实中重要的品质成分,对果实营养品质和风味均有重要影响^[25]。15种杂柑果实中均检出7种必需氨基酸(EAAs)、2种儿童必需氨基酸(CEAAs)及8种非必需氨基酸(NEAAs)共17种游离氨基酸(FAAs),显示这些杂柑果实中氨基酸种类较多。各类游离氨基酸总量的研究中发现,15种杂柑总游离氨基酸(TFAAs)含量为2 605.99~6 572.68 mg·L⁻¹,该结果与黄艳^[11]、唐宁等^[25]研究柑橘中氨基酸总含量结果基本相近。TFAA的研究结果显示各品种存在较大差异,以P15、P14及P09的TFAA含量相对较高,P08为最低,最高为最低的252.21%;EAA整体含量较低,最高P09为181.89 mg·L⁻¹且EAA/TFAA最大仅为4.90%,低于唐宁等^[25]的研究结果,除品种不同外,可能与本研究为游离氨基酸而前期研究则是结合态氨基酸有关;药用氨基酸(MAA)在各杂柑品种间也存在较大差异,其在植物中含量少,有些在人体内不能合成,但又是维持机体氮平衡所必需^[25],MAA/TFAA为13.40%~67.88%,其中P01、P05、P08、P10和P13等5个品种的MAA/TFAA值大于50.00%,显示这些品种的药用氨基酸比较丰富。同时,笔者在本研究中发现各杂柑中CEAA/TFAA的均值为24.98%,且CEAA均以精氨酸(Arg)为主含量;通过比较NEAA中各种FAA的均值,脯氨酸(Pro)为含量最高,其次为天冬氨酸

(Asp)、丙氨酸(Ala)、丝氨酸(Ser)、谷氨酸(Glu)等,NEAA/TFAA的均值达72.26%,显示杂柑FAAs以NEAA为主,其次为CEAA。总之,一些品种间的TFAA、EAA、CEAA、MAA、NEAA含量存在较大差异性,反映出不同种质间的积累特征,这与柑橘种质资源多样、遗传背景复杂,各个品种赋予特有的种质属性有关^[33]。另外,在对各品种中17种FAA的研究发现,4个品种P01、P05、P08、P13为Arg的含量最高,11个品种则为Pro的含量最高,同时,各品种的FAA含量均值以Pro、Arg、Asp等为较高,依次占TFAA的51.16%、24.56%和6.98%。这些含量较高的游离氨基酸,为非挥发性的滋味化合物,会对人体生命活动产生不同的作用,如甜味Pro,身体生产胶原蛋白和软骨所需的氨基酸,有助于受伤、烧伤和外科术后组织的修复及关节、腱和韧带的构成等^[25],Arg是维持婴儿生长发育不可缺少的氨基酸,天然的Arg以L型存在,呈苦味,有助于增加呈味复杂性和提高鲜度,对治疗肝昏迷有重要的促进作用^[11,34]。在各种FAA含量中以P15和P14的Pro含量为最高,P05最低,Arg含量以P03最高,P14为最低,Asp含量最高为P02,Glu含量最高为P10等,这些结果也反映出各品种间FAA的差异性。因此,可利用这些活性成分的FAA在品种间的差异特征来进行品种区分^[35],同时通过数据库的建立,为品种选育提供参考。

研究中的各游离氨基酸均为呈味氨基酸^[12,14],会对食物的风味带来一定的影响。杂柑中4类呈味氨基酸的研究中发现,仅品种P05的BAA>SAA,其余品种的FAA含量排序均为SAA>BAA>DAA>AAA;在采用TAV值>1来判断各种FAA对风味的影响结果为Arg、Ala、Pro、Glu等对风味有贡献,其中苦味Arg对13种杂柑风味有影响,甜味Ala和Pro对品种P15和P14以及鲜味Glu对P10的风味影响有贡献,因此,Arg为多数杂柑品种风味影响的主要因素。同时,结合果实口感评价发现,P05杂柑为15个品种中比较明确的一种橙柚类品种,具低糖低酸特征,较其余橘橙类、橘橙柚具有淡淡的清苦回味,在呈味氨基酸比例分析中较其他品种不同,另外,在对柑橘品质评价中发现可溶性固形物含量、糖酸组分、糖酸比、固酸比等值接近时,仍存在口感风味不同,这可能与呈味氨基酸的组分及含量影响风味有关,彭真汾等^[23]研究证实游离氨基酸对橄榄的口感风味造成差异。由于柑橘中氨基酸含量较低

一直较少获得关注,尤其对游离氨基酸影响风味的研究极少,而对柑橘中苦味物质的研究相对较多且主要着重于柠檬苦素类物质,李一兵等^[36]和张娜威等^[37]的研究认为柑橘类苦味是以柚皮苷为代表的黄酮类化合物及柠檬苦素类,中晚熟的鲜果中柠檬苦素会大大降低,成熟橙汁的柠檬苦素含量会低于人的苦味阈值且不是导致苦味的主要因素。同时,张娜威等^[37]在对苦味影响风味的研究中认为苦味过强会影响产品的品质和销售,但少量苦味能够赋予柑橘汁特定的风味,成传香等^[38]在对3个中国主栽宽皮柑橘品种的制汁品质评价的结果为椪柑中柠檬苦素含量为 $0.59 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,显著高于其他品种但其风味却为最好。与前期研究的苦味物含量相比,研究中苦味游离氨基酸 Arg 含量远高于柠檬苦素类,但由于阈值不同 TAV 值不高,当然,其他类别的呈味氨基酸也同样会对风味带来影响。因此,各种呈味氨基酸可能是带来柑橘果实风味差异的因素之一,有关游离氨基酸与风味的关系尚需进一步深入研究。

主成分分析法(PCA)和聚类分析法目前已被广泛应用于农产品品质评价特征性指标筛选和品质的综合评价,关于对食品中游离氨基酸进行品质评价的相关研究也较多^[14-15],但前期对柑橘类氨基酸的相关研究则主要为结合态氨基酸组分特征及营养评价^[25-26],较少采用该类分析方法。笔者对引种的各种杂柑进行 FAA 组分含量、呈味特征分析,同时采用 PCA 和聚类分析进行综合品质评价。PCA 分析结果为从 17 种 FAA 中提取到 4 个主成分,累计方差贡献率 85.44%,4 个载荷 F_1 、 F_2 、 F_3 、 F_4 分别作为氨基酸的品质因子、MAA 因子、AAA 因子和 EAA 因子,综合 4 个因子建立的评价模型为 $F=0.471F_1+0.221F_2+0.169F_3+0.136F_4$,最终获得 15 种杂柑 FAA 综合评价得分及排名,分值由高到低排序为 $P09 > P06 > P03 > P14 > P15 > P08 > P05 > P10 > P11 > P01 > P13 > P02 > P12 > P07 > P04$,分值越高表示该品种游离氨基酸的综合质量越好。同时,经聚类分析将 15 种杂柑分为 4 类,该聚类结果与 PCA 相比,获得基本一致的结果,说明两者均能较好地反映杂柑不同种质间的差异性。

4 结 论

15 种杂柑的 17 种 FAA 组分含量特征及其对风

味品质的影响研究结果表明,一些杂柑品种的 FAA 组分特征差异明显,Pro 和 Arg 为各品种 FAA 的主要成分,Asp、Ala 相对较高,Arg 为影响风味的主要因素;聚类分析与主成分分析结果基本一致,能较好反映各品种氨基酸的差异性并进行综合评价。该研究可为柑橘的引种推广、良种选育、开发利用及品质评价提供参考。

参考文献 References:

- [1] 黄振东,王鹏,徐建国,鹿连明,陈国庆,温明霞,林媚. 浙东地区红美人杂柑果实品质与土壤和叶片养分的关系[J]. 果树学报,2020,37(1):88-97.
HUANG Zhendong, WANG Peng, XU Jianguo, LU Lianming, CHEN Guoqing, WEN Mingxia, LIN Mei. Relationship between fruit quality and nutrients in soil and leaves of 'Hongmeiren' citrus hybrid cultivated in eastern Zhejiang province[J]. Journal of Fruit Science, 2020, 37(1): 88-97.
- [2] 陈启亮. 我国杂柑良种选育进展[J]. 中国南方果树, 2002, 31(4):3-4.
CHEN Qiliang. Progress in seed selection and breeding of Chinese hybrid mandarins[J]. South China Fruits, 2002, 31(4): 3-4.
- [3] 袁启凤,吴爱国,杨鸿雁,陈守一,李金强. 贵州中亚热带地区杂柑的引种实验[J]. 贵州农业科学, 2008, 36(5): 158-159.
YUAN Qifeng, WU Aiguo, YAN Hongyan, CHEN Shouyi, LI Jinqiang. The introduction test of hybrid citrus varieties in center-subtropical regions of Guizhou province[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2008, 36(5): 158-159.
- [4] 陈贵虎. 12 个日本杂柑品种引种初报[J]. 中国南方果树, 2008, 37(5):7-9.
CHEN Guihu. Preliminary report on the introduction of 12 Japanese citrus varieties[J]. South China Fruits, 2008, 37(5): 7-9.
- [5] 林媚,姚周麟,王天玉,徐阳,徐建国,张伟清. 8 个杂交柑橘品种的糖酸组分含量及特征研究[J]. 果树学报, 2021, 38(2):202-211.
LIN Mei, YAO Zhoulin, WANG Tianyu, XU Yang, XU Jianguo, ZHANG Weiqing. A study on the components and characteristics of sugars and acids in 8 hybrid citrus cultivars[J]. Journal of Fruit Science, 2021, 38(2): 202-211.
- [6] STABLER D, POWER E F, BORLAND A M, BARNES J D, WRIGHT G A. A method for analysing small samples of floral pollen for free and protein-bound amino acids[J]. Methods in Ecology and Evolution, 2018, 9(2):430-438.
- [7] 徐雯,苏雅,陈秋生,裴毅,聂江力,王柏茗. 不同葡萄品种果实中氨基酸含量分析[J]. 天津农学院学报, 2020, 27(3):30-34.
XU Wen, SU Ya, CHEN Qiusheng, PEI Yi, NIE Jiangli, WANG Baiming. Analysis of amino acid content in different cultivars of *Vitis vinifera* L. fruits[J]. Journal of Tianjin Agricultural University, 2020, 27(3): 30-34.
- [8] EGYDIO A P M, CATARINA C S, FLOH E I S, SANTOS D Y

- A C D. Free amino acid composition of *Annona* (Annonaceae) fruit species of economic interest[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 45:373-376.
- [9] 谭一罗, 杨和川, 苏文英, 秦裕营, 马腾, 周振玲, 浦汉春. 金针菇活性成分及药理活性研究进展[J]. *江苏农业学报*, 2018, 34(5):1191-1197.
- TAN Yiluo, YANG Hechuan, SU Wenyong, QIN Yuying, MA Teng, ZHOU Zhenling, PU Hanchun. Research progress on bioactive composition and pharmacological activity of *flamulina velutipes*[J]. *Jiangsu Journal of Agricultural Sciences*, 2018, 34(5):1191-1197.
- [10] HARADA K, OSUMI Y, FUKUDA N, AMANO H, NODA H. Changes of amino acid compositions of 'Nori', *Porphyra* spp. during storage[J]. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 1990, 56(4): 607-612.
- [11] 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.
- HUANG Yan. Determination of free amino acids in common fruits and vegetables[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2013, 41(9):4088-4089.
- [12] 蒋滢, 徐颖, 朱庚伯. 人类味觉与氨基酸味道[J]. *氨基酸和生物资源*, 2002, 24(4):1-3.
- JIANG Ying, XU Ying, ZHU Gengbo. Human taste and flavor amino acids[J]. *Amino Acids and Biotic Resources*, 2002, 24(4): 1-3.
- [13] 耿瑞蝶, 王金水. 呈味氨基酸和肽对发酵食品中风味的作用[J]. *中国调味品*, 2019, 44(7):176-178.
- GENG Ruidie, WANG Jinshui. Effect of Flavored amino acids and peptides on the flavor of fermented foods[J]. *China Condiment*, 2019, 44(7):176-178.
- [14] 王馨雨, 王蓉蓉, 王婷, 杨绿竹, 刘洁, 黎欢, 张群, 单杨, 丁胜华. 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 Xinyu, WANG Rongrong, WANG Ting, YANG Lüzhu, LIU Jie, LI Huan, ZHANG Qun, SHAN Yang, DING Shenghua. 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.
- [15] 张婷, 刘慧琴, 郭勤卫, 李朝森, 章心惠, 项小敏, 赵东风, 万红建. 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 Ting, LIU Huiqin, GUO Qinwei, LI Chaosen, ZHANG Xinhui, XIANG Xiaomin, ZHAO Dongfeng, WAN Hongjian. Principal component analysis and cluster analysis for evaluating free amino acids of 16 pepper material[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2021, 33(4):640-650.
- [16] 段静怡, 李自燕, 李建, 宋寒冰, 傅俊生, 谢宝贵, 朱坚, 陶永新. 基于游离氨基酸的组分及特征比较四种食用菌与四种果蔬的营养与风味特征[J]. *菌物学报*, 2020, 39(6):1077-1089.
- DUAN Jingyi, LI Ziyang, LI Jian, SONG Hanbing, FU Junsheng, XIE Baogui, ZHU Jian, TAO Yongxin. Comparison of nutritional and flavor characteristics between four edible fungi and four fruits and vegetables based on components and characteristics of free amino acids[J]. *Mycosystema*, 2020, 39(6):1077-1089.
- [17] 赵方杰, 廉喜红, 胡小平, 苏景文, 王启明, 赵平, 范三红, 商文静. 不同产地西洋参氨基酸种类及含量分析[J]. *西北农业学报*, 2020, 29(7):1051-1058.
- ZHAO Fangjie, LIAN Xihong, HU Xiaoping, SU Jingwen, WANG Qiming, ZHAO Ping, FAN Sanhong, SHANG Wenjing. Analysis of amino acid type and quantity of American Ginseng in different planting areas[J]. *Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*, 2020, 29(7):1051-1058.
- [18] ZHAO D D, LI S G, HAN X, LI C C, NI Y Y, HAO J X. Physico-chemical properties and free amino acids profiles of six wolfberry cultivars in Zhongning[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, 88, 103460.
- [19] MANNINEN H, ROTOLA-PUKKILA M, AISALA H, HOPIA A, LAAKSONEN T. Free amino acids and 5'-nucleotides in Finnish forest mushrooms[J]. *Food Chemistry*, 2018, 247:23-28.
- [20] 陈惜燕, 蒲鹏, 康靖全, 段慧, 兰晓继. 8种食用菌游离氨基酸的组成及含量比较[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2017, 45(5):183-190.
- CHEN Xiyan, PU Peng, KANG Jingquan, DUAN Hui, LAN Xiaoji. Comparison of composition and content of free amino acids in eight kinds of edible mushrooms[J]. *Journal of Northwest A and F University(Natural Science Edition)*, 2017, 45(5):183-190.
- [21] 薛敏, 高贵田, 赵金梅, 张思远, 耿鹏飞, 谷留杰, 孙翔宇. 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.
- XUE Min, GAO Guitian, ZHAO Jinmei, ZHANG Siyuan, GENG Pengfei, GU Liujie, SUN Xiangyu. Principal component analysis and comprehensive evaluation of free amino acids in different varieties of kiwi fruit[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(5):294-298.
- [22] 樊进补, 张苏玲, 马敏, 刘志强, 任雅倩, 吴昌琦, 王利斌. 张绍铃. 套袋对'鸭梨'果实中游离氨基酸和水解氨基酸含量的影响[J]. *果树学报*, 2020, 37(2):204-214.
- FAN Jinbu, ZHANG Suling, MA Min, LIU Zhiqiang, REN Yaqian, WU Changqi, WANG Libin, ZHANG Shaoling. Effects of bagging on free amino acid and hydrolyzed amino acid contents in fruit of *Pyrus bretschneideri* 'Yali' [J]. *Journal of Fruit Science*, 2020, 37(2):204-214.
- [23] 彭真汾, 叶清华, 王威, 谢倩, 陈清西. 普通橄榄和清橄果实游离氨基酸差异成分与谷氨酰胺代谢[J]. *食品科学*, 2019, 40(4):229-236.
- PENG Zhenfen, YE Qinghua, WANG Wei, XIE Qian, CHEN Qingxi. Differences in free amino acid composition of fruits of common olive and sweet olive and their glutamine metabolism

- characteristics[J]. Food Science, 2019, 40(4): 229-236.
- [24] 张迪, 谢鸿根, 潘鹤立, 孙建华, 陈源, 潘东明. 不同品种柑橘果肉中氨基酸的测定与分析[J]. 亚热带植物科学, 2018, 47(4): 322-326.
ZHANG Di, XIE Honggen, PAN Heli, SUN Jianhua, CHEN Yuan, PAN Dongming. Determination and analysis of amino acids in pulp of different citrus cultivars[J]. Subtropical Plant Science, 2018, 47(4): 322-326.
- [25] 唐宁, 杨阳, 黄涛江, 李正国. 重庆6个晚熟柑橘品种果实氨基酸含量及组成分析[J]. 中国南方果树, 2013, 42(5): 50-52.
TANG Ning, YANG Yang, HUANG TaoJiang, LI Zhengguo. Analysis the content and composition of amino acids in fruit of six late maturity citrus varieties of Chongqing[J]. South China Fruits, 2013, 42(5): 50-52.
- [26] 何莎莎, 周志钦. 不同种类柑橘果实氨基酸组成及营养品质评价[J]. 中国南方果树, 2018, 47(3): 18-22.
HE Shasha, ZHOU Zhiqin. Nutritional quality evaluation and composition of amino acids on different citrus fruits[J]. South China Fruits, 2018, 47(3): 18-22.
- [27] 孙娟, 周庆阳, 尹翠波, 周玫, 张海利. 杂柑引种观察试验初报[J]. 福建果树, 2008, 144(1): 24-26.
SUN Juan, ZHOU Qingyang, YIN Cuibo, ZHOU Mei, ZHANG Haili. A preliminary report on the observation experiment of introduction of hybrid citrus[J]. Fujian Fruits, 2008, 144(1): 24-26.
- [28] 王开璋. ‘爱媛28’杂柑引种表现及适产优质栽培技术[J]. 世界热带农业信息, 2021(2): 2-3.
WANG Kaizhang. Introducing performance and suitable cultivation techniques for yield and quality of ‘Aiyuan 28’ hybrid orange[J]. World Tropical Agriculture Information, 2021(2): 2-3.
- [29] 姜翔鹤, 刘春荣, 王登亮, 吴雪珍, 余耀飞. 杂柑春香在衢州的引种试验与栽培技术[J]. 浙江农业科学, 2021, 62(1): 73-75.
JIANG Xianghe, LIU Chunrong, WANG Dengliang, WU Xue-zhen, YU Yaofei. The introduction test and cultivation technology of Haruka in Quzhou[J]. Zhejiang Agricultural Sciences, 2021, 62(1): 73-75.
- [30] 卫阳飞, 宋海, 岳国仁, 张宏曦, 李彩霞. 6种葡萄籽中水解氨基酸和游离氨基酸含量测定及比较[J]. 食品与机械, 2018, 34(9): 77-82.
WEI Yangfei, SONG Hai, YUE Guoren, ZHANG Hongxi, LI Caixia. Determination and comparison of hydrolyzed amino acids and free amino acids in six kinds of grape seeds[J]. Food and Machinery, 2018, 34(9): 77-82.
- [31] 郝经文, 王荣花, 徐文冬, 石敏珠, 陈乃富, 陈乃东. 柱前衍生化 HPLC 同时测定霍山石斛中 13 种游离氨基酸含量[J]. 天然产物研究与开发, 2018, 30: 1849-1857.
HAO Jingwen, WANG Ronghua, XU Wendong, SHI Minzhu, CHEN Naifu, CHEN Naidong. Simultaneous determination of 13 free amino acids in *Dendrobium huoshanense* by Precolumn-derivatization HPLC method[J]. Natural Product Research and Development, 2018, 30: 1849-1857.
- [32] 黄小兰, 何旭峰, 杨勤, 谷文超, 周祥德, 张华, 周浓. 不同产地地参中 17 种氨基酸的测定与分析[J]. 食品科学, 2021, 42(2): 255-261.
HUANG Xiaolan, HE Xufeng, YANG Qin, GU Wenchao, ZHOU Xiangde, ZHANG Hua, ZHOU Nong. Determination of 17 amino acids in the dried rhizome of *Lycopus lucidus* Turcz. var. *hirtus* regel from different habitats[J]. Food Science, 2021, 42(2): 255-261.
- [33] 李文云, 罗怿, 柏自琴, 王小柯, 李金强. 柠檬和宽皮柑橘果肉的氨基酸组成特征分析[J]. 贵州农业科学, 2019, 47(7): 100-104.
LI Wenyun, LUO Yi, BAI Ziqin, WANG Xiaoke, LI Jinqiang. Study on composition characteristics of amino acids in pulp of lemon and loose-skin mandarin[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2019, 47(7): 100-104.
- [34] 李琪, 李广, 张会妮. 兰州百合新鲜鳞片中水解及游离氨基酸分析[J]. 食品科学, 2012, 33(20): 277-281.
LI Qi, LI Guang, ZHANG Huini. Analysis of free and protection-bound amino acids in fresh scales of lily (*Lilium davidii* var. *unicolor*) from Lanzhou[J]. Food Science, 2012, 33(20): 277-281.
- [35] LI J J, ZHAO A P, LI D M, HE Y. Comparative study of the free amino acid compositions and contents in three different botanical origins of *Coptis* herb[J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2019, 83: 117-120.
- [36] 李一兵, 龚桂芝, 彭祝春, 王艳杰, 王炯, 洪棋斌. 不同甜橙品种果汁中柠檬苦素含量的变化[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(2): 201-205.
LI Yibing, GONG Guizhi, PENG Zhuchun, WANG Yanjie, WANG Jiong, HONG Qibin. The analysis of limonin content change in orange juice made from different cultivars of *Citrus sinensis* Osbeck[J]. Food and Fermentation Industries, 2017, 43(2): 201-205.
- [37] 张娜威, 潘思轶, 范刚, 任婧楠. 柑橘果汁中的苦味物质及脱苦技术研究进展[J]. 华中农业大学学报, 2021, 40(1): 40-48.
ZHANG Nawei, PAN Siyi, FAN Gang, REN Jingnan. Bitter substances and progress of debittering technology in citrus juice[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2021, 40(1): 40-48.
- [38] 成传香, 王鹏旭, 贾蒙, 桂瑶, 马亚琴. 三个中国主栽宽皮柑橘品种制汁品质评价[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(24): 173-178.
CHENG Chuanxiang, WANG Pengxu, JIA Meng, GUI Yao, MA Yaqin. Evaluation of juice-making quality of three main Chinese Mandarin (*Citrus reticulata*) varieties[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(24): 173-178.