

牛丽影, 李大婧, 刘春泉, 等. 鲜食玉米中游离糖和游离氨基酸含量差异的多元统计分析[J]. 江苏农业学报, 2020, 36(2): 463-470.

doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2020.02.029

鲜食玉米中游离糖和游离氨基酸含量差异的多元统计分析

牛丽影¹, 李大婧¹, 刘春泉¹, 宋江峰¹, 刘春菊¹, 陈艳萍², 袁建华²

(1.江苏省农业科学院农产品加工研究所, 江苏 南京 210014; 2.江苏省农业科学院粮食作物研究所, 江苏 南京 210014)

摘要: 为了明确甜玉米和糯玉米2种鲜食玉米在重要呈味成分游离糖和游离氨基酸含量上的差别,以3个不同成熟度的苏玉29普通玉米(C1、C2、C3)为对照,采用液相色谱技术对3个不同成熟度的晶甜5号甜玉米(S1、S2、S3)和京甜紫花糯2号糯玉米(W1、W2、W3)中的3种游离糖和18种游离氨基酸进行定量测定。结果表明,玉米样品中的糖主要为蔗糖、葡萄糖和果糖,氨基酸以甜味氨基酸和鲜味氨基酸为主;不同品种及不同发育程度的玉米样品中游离糖和游离氨基酸含量均存在显著差异,并且这些成分含量的变化主要表现为正相关关系。主成分分析(PCA)提取了3个主成分(PC),分别解释总变异量的49.6%、15.2%和12.1%;在主成分得分图上,3个玉米品种在PC1上的得分按发育程度排列,而PC3将S1、S2、S3与W1、W2、W3分为2组。聚类分析结果显示,C1与甜玉米更为接近,而C2、C3与糯玉米更为相似。偏最小二乘判别分析(PLS-DA)可对S1、S2、S3与W1、W2、W3这2组样品进行识别,由变量投影重要性VIP值可知,区分2种鲜食玉米的最重要的2种组分分别为蔗糖和天冬氨酸,说明氨基酸在鲜食玉米类型的区分上也有明显作用。由结果可知,多元统计的方法可更直观、有效地展示不同鲜食玉米滋味成分的差异,为进一步研究鲜食玉米的风味特征提供了方向。

关键词: 游离糖; 游离氨基酸; 鲜食玉米; 采收期; 偏最小二乘判别分析(PLS-DA)

中图分类号: S513.01 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2020)02-0463-08

Multivariate statistical analysis on content differences of free sugars and free amino acids in fresh-edible corns

NIU Li-ying¹, LI Da-jing¹, LIU Chun-quan¹, SONG Jiang-feng¹, LIU Chun-ju¹, CHEN Yan-ping², YUAN Jian-hua²

(1. Institute of Farm Product Processing, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2. Institute of Food Crops, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: The content difference of the important taste-related components such as free sugars and free amino acids in sweet corns and waxy corns was investigated, using conventional corn Suyu 29 with three grades of maturity(C1, C2, C3) as control. The contents of three kinds of free sugars and 18 kinds of free amino acids in sweet corn Jingtian-5 (S1, S2, S3) and

waxy corn Jingtianzihuanuo-2 (W1, W2, W3) harvested at three developing stages were quantified based on high-performance liquid chromatography (HPLC). The results showed that the fructose, glucose and sucrose were the major sugars in corn samples, and the amino acids grouped as sweet or umami taste-related composed the highest proportion of amino acid content. There were significant differ-

收稿日期: 2019-09-11

基金项目: 江苏省农业科技自主创新基金项目[CX(19)3056]; 江苏省重点研发项目(BE2019324)

作者简介: 牛丽影(1977-), 女, 河北安国人, 博士, 副研究员, 研究方向为果蔬加工与综合利用。(E-mail) liying.niu@hotmail.com

通讯作者: 宋江峰, (E-mail) songjiangfeng102@163.com

ences of the free sugars and free amino acids contents among the corn samples with different cultivars and different developing stages. Multiple correlation analysis indicated that most of the parameters correlated positively. In the principal component analysis (PCA), three principal components (PCs) were extracted and explained 49.6%, 15.2% and 12.1% of the total variance, respectively. The figure of principal components score indicated that the scores of three corn varieties in PC1 showed the differences of developing stages, while S1, S2, S3 and W1, W2, W3 could be divided into two groups by PC3. The results of cluster analysis (CA) showed that C1 was close to sweet corn while C2 and C3 were similar with waxy corn. Partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) could be used to identify samples such as S1, S2, S3 and W1, W2, W3. The two most important components in fresh-edible corn discrimination were sucrose and aspartic acid (Asp) according to the variable importance in the projection (VIP), which indicated that amino acid also played an important role in identifying fresh-edible corn types. In conclusion, multivariable statistical method performs relatively more visible and valid results on taste-related components difference of fresh-edible corns, which provides the direction for further research on flavor characteristics of fresh-edible corns.

Key words: free sugars; free amino acids; fresh-edible corn; harvest time; partial least squares discriminant analysis (PLS-DA)

鲜食玉米为未完全成熟的玉米,以甜味和鲜嫩的口感区别于完熟玉米。基于胚乳中糖及淀粉的差异^[1],鲜食玉米主要分为甜玉米和糯玉米 2 种类型。鲜食玉米籽粒的发育程度对鲜食品质的影响很大,主要表现为水分和可溶性糖含量的变化^[2-3],而不同成熟度的鲜食玉米游离氨基酸含量也存在显著差异^[4-5]。氨基酸作为重要的风味成分,在食品中的呈味作用被广泛报道,可呈现出如甜味、鲜味、苦味等风味^[6]。近年来,鲜食玉米的鲜味也引起了研究者的关注^[7],尤其是在特色鲜食玉米类型——糯玉米的研究中,以氨基酸为代表的鲜味成分与食味品质研究成为遗传育种的一个新方向^[8]。目前,多元统计方法在样品差异识别和特征指标提取上显示出良好的优势,例如主成分分析(Principal component analysis, PCA)是按照相关性关系将原变量数据矩阵转换为完全无关的新变量矩阵,可以依据方差贡献大小选择主成分而实现降维,用少量变量来解释大部分差异信息^[9]。偏最小二乘判别分析法(Partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)是一种与主成分回归相关的统计方法,根据设定的组别,可在尽可能多地提取自变量信息的基础上,保证提取成分与因变量间最大的相关性。PLS-DA 模型可计算得到各变量投影重要性(Variable importance in the projection, VIP)值(阈值>1),从而筛选出标志性成分^[10-11]。将现代分析技术得到的大量数据与多元统计方法结合,在样品分类与识别^[10]、标志性成分筛选^[11]、化学成分和感官数据关联^[12]上发挥了重要作用。

因此,本研究以 3 个不同发育程度的甜玉米、糯

玉米为研究对象,并以普通玉米为对照,对鲜食玉米主要的滋味成分游离糖、氨基酸含量采用液相色谱法进行分析,对定量结果采用 PCA、PLS-DA 等多元统计方法进行分析,探讨样品的差异及特征指标。旨在为因品种、采收期造成的品质差别提供基础数据,并为从游离糖、氨基酸角度来分析甜玉米、糯玉米的特征及可能的风味差异提供研究思路。

1 材料与方法

1.1 试验材料

甜玉米(晶甜 5 号)、糯玉米(京甜紫花糯 2 号)及普通玉米(苏玉 29)采自江苏省农业科学院六合动物科学基地。3 种玉米均分为 3 个采收期采摘,晶甜 5 号于吐丝后 19 d、25 d、34 d 采摘,分别记为 S1、S2、S3;京甜紫花糯 2 号于吐丝后 21 d、24 d、27 d 采摘,分别记为 W1、W2、W3;苏玉 29 于吐丝后 24 d、32 d、37 d 采摘,分别记为 C1、C2、C3。玉米样品的基本信息见表 1。

1.2 仪器设备与试剂

JMS-50 分体式变速胶体磨,廊坊市廊通机械有限公司生产;SYQ-DSX-280B 手提式不锈钢蒸汽压力灭菌锅,上海申安医疗器械厂生产;分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司生产;HPLC1200 高效液相色谱仪(美国 Agilent 科技有限公司生产),主要包括在线真空脱气机、四元梯度洗脱泵、柱温箱、二极管阵列检测器(Diode array detector, DAD)、示差折光检测器(Refractive index detector, RID)。

标准品游离氨基酸、邻苯二甲醛(OPA)、3-巯基

丙酸购自美国 Sigma 公司,分析纯考马斯亮蓝-G250、三氯甲烷、甲醇、硼酸、磷酸二氢钠、氢氧化钠、无水乙醇、磷酸均购自国药集团化学试剂有限公司,色谱级乙腈、甲醇购自美国天地公司。

1.3 试验方法

1.3.1 水分含量的测定 采用 GB 5009.3-2016《食品中水分的测定》中的 105 ℃ 恒质量法^[13]测定水分含量。

1.3.2 淀粉含量的测定 采用双波长法^[14]测定直链淀粉、支链淀粉含量,将二者之和计作总淀粉含量。

1.3.3 游离糖含量的测定 将冷冻籽粒用剪刀剪碎后取 5.0 g,加入 50 ml 80% (体积分数)乙醇,在研钵内匀浆后于 4 000 r/min 离心 10 min,沉淀用 15 ml 80% (体积分数)乙醇润洗,离心 2 次。将上清液合并后用 80% (体积分数)乙醇定容至 100 ml,真空旋转蒸发除去乙醇,用蒸馏水定容至 20 ml,10 000 g 离心 10 min,取上清液待测。高效液相色谱 (High performance liquid chromatography, HPLC) 测定条件参照 GB 5009.8-2016《食品安全国家标准 食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的测定》^[15]中的方法,并略有改动。吸取 1 ml 上清液,加入 1 ml 乙腈,过 0.45 μm 滤膜,供 HPLC 进样分析。HPLC 分析色谱柱为 Carbohydrate 色谱柱 (150.0 mm×4.6 mm, 5 μm),采用示差 (RID) 检测器,流动相为乙腈+水

(体积比为 75:25),流速为 1.0 ml/min,检测器温度为 30 ℃,柱温为 30 ℃,进样量为 20 μl。通过与标准样品保留时间的比对及采用外标法分别进行定性、定量。

1.3.4 游离氨基酸含量的测定 采用邻苯二甲醛衍生物法测定游离氨基酸含量,样品处理和色谱条件参照文献^[16]。

1.4 数据统计

采用 JMP 10.0 进行单因素方差分析,采用 Tukey's 多重比较检验法研究差异显著性 ($P < 0.05$) 和主成分分析,用 SIMCA-P 11.5 进行偏最小二乘判别分析。

2 结果与分析

2.1 玉米样品的水分与淀粉含量

据报道,甜玉米在适宜采收期的水分含量一般为 68%~73%^[17],糯玉米则要求水分含量为 59%~64%^[18],结合表 1 中数据可知,S2、W2 处于鲜食适采期,S1、W1 采收偏早,S3、W3 水分含量偏低。由表 1 还可以看出,晶甜 5 号中的总淀粉含量显著低于京甜紫花糯 2 号和苏玉 29,以 S2 为例,其总淀粉含量仅约为 W2 的 1/2,C2 的 1/3,并且在京甜紫花糯 2 号的 3 个采收期中均未检测到直链淀粉,说明这 3 个品种的淀粉组成均符合甜玉米、糯玉米和常规玉米的分类特征^[19]。

表 1 鲜食玉米的水分含量与淀粉组成

Table 1 Moisture content and starch constitute of fresh-edible corn samples

品种	处理	水分含量 (%)	直链淀粉含量 (%)	支链淀粉含量 (%)	总淀粉含量 (%)
晶甜 5 号	S1	75.80±0.75a	0.50±0.03e	7.63±0.30e	8.14±0.41f
	S2	73.79±0.83a	0.82±0.08d	9.68±0.21d	10.50±1.55e
	S3	56.71±0.56d	0.76±0.30d	11.01±3.44cd	11.78±2.55de
京甜紫花糯 2 号	W1	66.75±0.42b	n.d.	15.46±1.28c	15.46±1.28d
	W2	61.64±1.01c	n.d.	20.33±0.77b	20.33±0.77c
	W3	47.21±0.78e	n.d.	31.24±10.59a	31.24±7.49b
苏玉 29	C1	60.52±0.34c	2.97±0.57c	20.45±5.08b	23.42±2.94c
	C2	49.83±0.65e	6.44±0.66b	28.92±5.08ab	35.35±3.13b
	C3	43.42±0.98f	8.73±0.09a	39.82±3.00a	48.55±2.19a

S1、S2、S3 分别表示晶甜 5 号采摘期为吐丝后 19 d、25 d、34 d;W1、W2、W3 分别表示京甜紫花糯 2 号采摘期为吐丝后 21 d、24 d、27 d;C1、C2、C3 分别表示苏玉 29 采摘期为吐丝后 24 d、32 d、37 d。同列数据后标有不同小写字母者表示差异显著 ($P < 0.05$);n.d. 表示未检出。

2.2 游离糖含量的比较

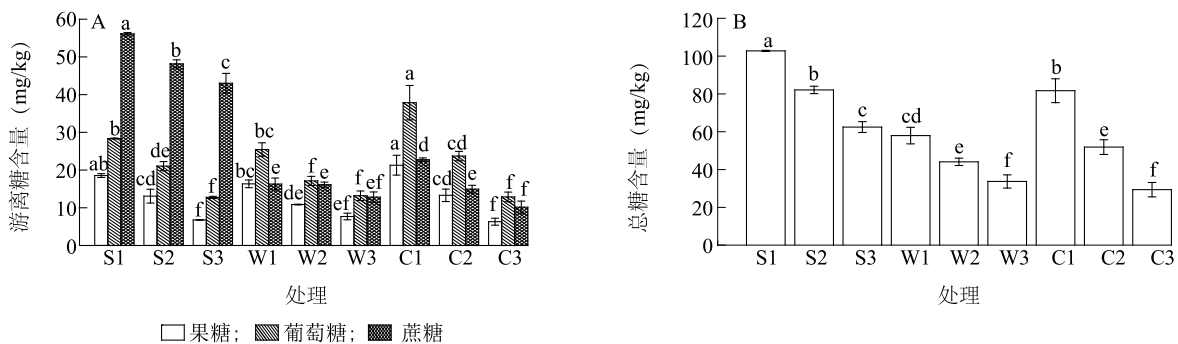
由图 1A 可以看出,晶甜 5 号 S1、S2、S3 中均以

蔗糖含量最高,是果糖、葡萄糖含量的 2~6 倍,与有关甜玉米的报道一致^[12]。但是,糯玉米与普通玉米

却显示出与甜玉米不同的糖组成特征。糯玉米京甜紫花糯2号W2与W3中的葡萄糖、蔗糖含量未表现出显著差异,普通玉米苏玉29C1、C2中,葡萄糖为含量最高的糖。在甜玉米S1中,蔗糖的含量最高,并随采收期的延迟依次下降,表现为 $S1>S2>S3$,但 $S1$ 、 $S2$ 、 $S3$ 均高于 $W1$ 、 $W2$ 、 $W3$ 和 $C1$ 、 $C2$ 、 $C3$ 。葡萄糖、果糖含量的最高值出现在 $C1$,3个品种的最低值则出现在采收最晚的样品中,并且 $S3\approx W3\approx C3$ 。在关于鲜食玉米游离糖的报道中,糯玉米的数据较少,在Gong等^[20]的研究中,采用分光光度法测定糯

玉米的转化糖、蔗糖含量,发现转化糖含量是蔗糖含量的2倍,与本研究结果一致。

通过对图1B中的总糖含量进行比较可以发现,3种玉米的总糖含量均随采收期的延迟而显著下降,下降幅度最小的为晶甜5号, $S3$ 的总糖含量为 $S1$ 的60.8%,下降幅度最大的为苏玉29, $C3$ 的总糖含量为 $C1$ 的35.9%,糯玉米总糖含量的变化居中。以总糖含量最高的第1个采收期为例, $S1>C1>W1$,晶甜5号总糖含量显著高于其他2个品种,达到糯玉米或普通玉米的1.8~2.6倍。



A: 游离糖含量; B: 总糖含量。S1、S2、S3、W1、W2、W3、C1、C2、C3 见表1注。同一指标的不同处理间标有不同小写字母者表示差异显著 ($P < 0.05$)。

图1 不同成熟度的3个品种玉米中游离糖含量与总糖含量的比较

Fig.1 Comparison of free sugar content and total sugar content in three corn cultivars at different maturity stages

2.3 游离氨基酸含量的比较

表2列出了18种氨基酸[包括天冬氨酸(Asp)、谷氨酸(Glu)、天冬酰胺(Asn)、丝氨酸(Ser)、谷氨酰胺(Gln)、组氨酸(His)、甘氨酸(Gly)、苏氨酸(Thr)、精氨酸(Arg)、丙氨酸(Ala)、酪氨酸(Tyr)、缬氨酸(Val)、甲硫氨酸(Met)、苯丙氨酸(Phe)、异亮氨酸(Ile)、亮氨酸(Leu)、赖氨酸(Lys)以及 γ -氨基丁酸(GABA)]的定量比较结果。可以看出,不同品种和不同采收期的游离氨基酸组成均表现出显著差异。3个采收期的甜玉米中含量最高的氨基酸均为Ala,其次为Glu和Asp;糯玉米则与甜玉米不同,Ala、Asp与Glu这3种氨基酸的含量接近;普通玉米C1和C2中,Ala含量最高,但在C3中,其含量下降,与Asp相当。Ala为甜味氨基酸,其他甜味氨基酸还有Gly、Ser、Thr,而鲜味氨基酸则主要为Asp与Glu,另外还有苦味氨基酸,包括His、Phe、Ile、Leu。将检测出的不同呈味氨基酸进行分组,可以看出,甜玉米S1、S2、S3以甜味氨基酸为主,分别占总氨基酸含量的56.04%、45.98%、

39.32%,其次为鲜味氨基酸,分别占总氨基酸含量的23.09%、24.42%、34.12%;而糯玉米W1、W2、W3中甜味氨基酸和鲜味氨基酸的含量接近,分别为4.82~5.15 mg/g和4.86~5.29 mg/g,分别占总氨基酸含量的33.43%~36.92%和34.42%~36.69%;普通玉米C1、C2、C3中甜味氨基酸含量则介于甜玉米和糯玉米之间。甜玉米S1中甜味氨基酸的含量显著高于其他样品,所有玉米品种中的鲜味氨基酸含量表现为 $S1\approx W1\approx W2\approx W3\geq S2\approx S3\approx C1\geq C2\approx C3$,甜玉米中鲜味氨基酸含量最高的S1与糯玉米W1、W2、W3间并未表现出显著差异。在所有样品中,苦味氨基酸含量占总氨基酸含量的6.24%~14.22%,含量较低。

2.4 游离糖和氨基酸含量的相关性分析

对游离糖含量与游离氨基酸含量进行相关性分析,聚类相关性分析结果见图2。可以看出,各指标间主要表现为正相关关系(红色),负相关关系主要体现在Ile与12个指标间,但经分析均未达到显著水平。进一步分析可知,葡萄糖与果糖的相关性极

显著 ($P<0.01$), Ala 与蔗糖、Glu、Ser、Gln、Gly、Thr 显著相关 ($P<0.05$), GABA 与 Ser 的相关性极显著 ($P<0.01$), 并与 Gln、Gly、Arg 显著相关 ($P<0.05$), Tyr 与果糖、葡萄糖、Gly、Ala 显著相关 ($P<0.05$), Val 与 Gly、Thr、Ala、Tyr 显著相关 ($P<0.05$), Met 与 Glu、Ser、Gln、Gly、Thr、Ala、GABA 显著相关 ($P<0.05$), Phe 与 His、Gly、Tyr 显著相关 ($P<0.05$), Leu 与果糖、Ser、Gly、Thr、Ala、GABA、Tyr、Val、Met 的相关性显著 ($P<0.05$), Lys 与 Asp 的相关性显著 ($P<$

0.05)。

玉米籽粒中的葡萄糖、果糖均来自光合作用,也是淀粉合成的前体物质,这 2 种糖含量之间的极显著相关性可能反映了在不同玉米中二者消长关系的一致性。Ala 为所有玉米样品中含量最高的甜味氨基酸,其含量与蔗糖和其他 3 种甜味氨基酸 (Ser、Gly、Thr) 及主要的鲜味氨基酸 Glu 均表现出显著的相关性,可能说明鲜食玉米中甜味、鲜味 2 种风味强度具有同步性。

表 2 3 个玉米品种在不同采收期的游离氨基酸含量

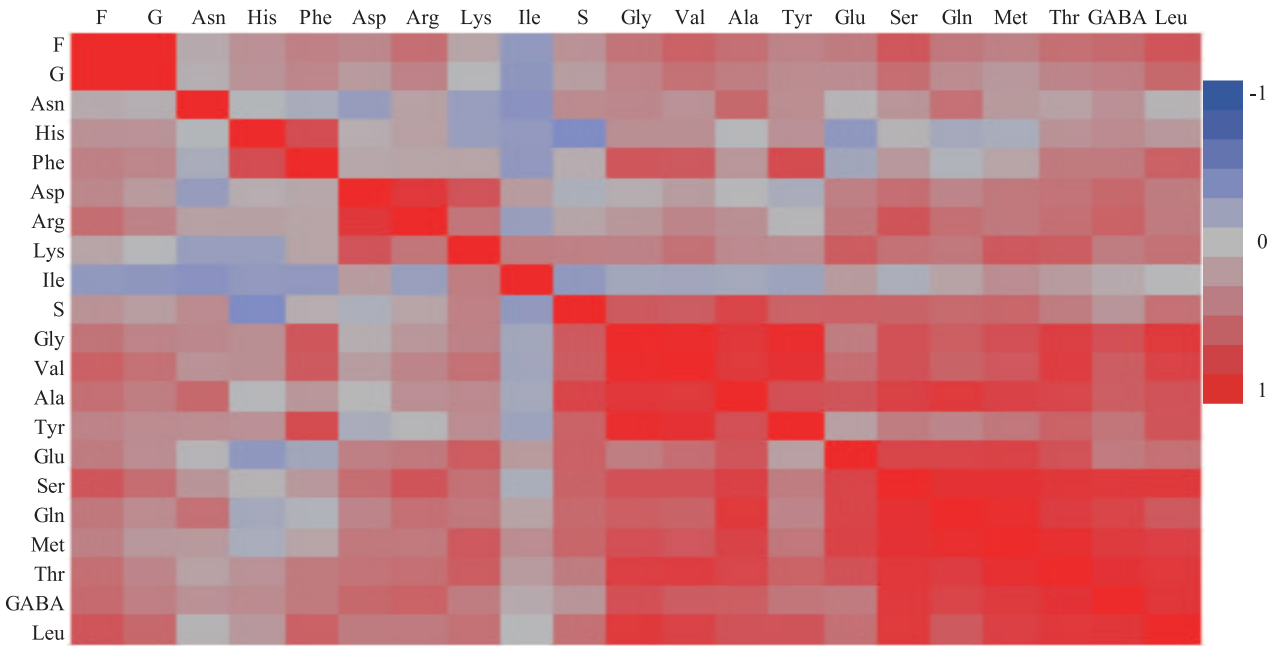
Table 2 Free amino acid contents in three corn cultivars at different maturity stages

氨基酸	游离氨基酸含量 (mg/g)								
	S1	S2	S3	W1	W2	W3	C1	C2	C3
Asp	2.22±0.40ab	2.18±0.36ab	1.67±0.18b	3.12±0.75a	2.69±0.83ab	2.21±0.24ab	2.08±0.51ab	1.50±0.34b	1.67±0.03b
Glu	3.30±0.10a	2.26±0.18b	2.24±0.09b	2.17±0.12bc	2.17±0.63bc	2.73±0.20ab	2.35±0.22b	1.45±0.27cd	1.02±0.20d
Asn	0.09±0.01a	0.04±0b	0.03±0b	0.03±0b	0.02±0b	0.03±0b	0.03±0b	0.04±0b	0.08±0.04a
Ser	1.74±0.05a	1.13±0bc	0.92±0.12d	1.25±0.07b	1.24±0.02b	0.93±0.02d	1.10±0.06bcd	0.95±0.02cd	0.63±0.11e
Gln	0.24±0.07a	0.10±0.01b	0.06±0.02b	0.09±0.03b	0.13±0.04b	0.11±0.01b	0.09±0.03b	0.06±0b	0.06±0b
His	0.37±0.04ab	0.36±0ab	0.32±0.02b	0.42±0.07ab	0.36±0.03ab	0.37±0.06ab	0.35±0ab	0.46±0.03a	0.36±0.04ab
Gly	0.62±0.02a	0.59±0.10a	0.26±0.08c	0.35±0.03bc	0.36±0.06bc	0.28±0.06c	0.30±0bc	0.48±0.11ab	0.23±0.01c
Thr	0.94±0.04a	0.79±0.12ab	0.50±0.12cd	0.73±0.02b	0.77±0.02ab	0.73±0.09b	0.62±0.01bcd	0.70±0.08bc	0.46±0.03d
Arg	0.43±0.09ab	0.29±0.01c	0.24±0.05c	0.53±0.02a	0.33±0.01bc	0.28±0.03c	0.30±0bc	0.21±0.02c	0.26±0.09c
Ala	10.07±0.36a	5.84±0.53b	2.69±1.21cd	2.49±0.59cd	2.75±0.49cd	3.20±0.81cd	3.62±0.23c	3.99±0.77bc	1.65±0.52d
GABA	0.17±0.02a	0.13±0.05abc	0.07±0.02c	0.13±0.01abc	0.15±0.04ab	0.10±0.01abc	0.11±0.01abc	0.12±0.02abc	0.09±0bc
Tyr	0.58±0.01ab	0.68±0.14a	0.38±0.05d	0.42±0d	0.41±0cd	0.38±0.01d	0.42±0.03bcd	0.56±0.08abc	0.40±0cd
Val	1.10±0.07a	1.10±0.20a	0.54±0.08b	0.80±0.11ab	0.61±0.26b	0.68±0.04b	0.72±0.12ab	0.85±0.12ab	0.47±0.05b
Met	0.39±0.05a	0.32±0.02bc	0.24±0.02de	0.27±0.04cde	0.34±0.03ab	0.29±0bcd	0.26±0.01cde	0.25±0.01cde	0.21±0.01e
Phe	0.40±0.09abc	0.57±0.10ab	0.31±0.08c	0.50±0abc	0.40±0.02abc	0.31±0.04c	0.38±0.02bc	0.60±0.12a	0.32±0.05c
Ile	0.28±0.06b	0.35±0.07ab	0.26±0b	0.24±0.01b	0.46±0.02a	0.48±0.08a	0.33±0b	0.27±0.01b	0.31±0.06b
Leu	0.44±0.07a	0.42±0.03ab	0.30±0.06bc	0.37±0.04abc	0.41±0.06ab	0.30±0.06bc	0.37±0.01abc	0.37±0.01abc	0.26±0.02c
Lys	0.49±0.05ab	0.62±0.02a	0.41±0.08b	0.52±0.03ab	0.51±0.01ab	0.53±0.04ab	0.40±0.05b	0.29±0.20b	0.31±0.09b
鲜味氨基酸	5.51±0.30a	4.44±0.18ab	3.90±0.27ab	5.29±0.64a	4.86±1.46a	4.94±0.04a	4.43±0.73ab	2.96±0.61b	2.69±0.23b
甜味氨基酸	13.37±0.37a	8.36±0.75b	4.38±1.53cd	4.82±0.53cd	5.12±0.50cd	5.15±0.98cd	5.64±0.16c	6.12±0.94bc	2.97±0.67d
苦味氨基酸	1.49±0.14ab	1.70±0.06a	1.19±0.17b	1.53±0.12ab	1.64±0.03a	1.46±0.23ab	1.43±0.03ab	1.70±0.10a	1.25±0.05b
总量	23.86±0.16a	18.18±1.77b	11.43±1.57cd	14.42±0.17c	14.12±0.69c	13.95±1.29c	13.83±0.86c	13.60±0.89c	8.79±0.96d

S1、S2、S3、W1、W2、W3、C1、C2、C3 见表 1 注。Asp: 天冬氨酸; Glu: 谷氨酸; Asn: 天冬酰胺; Ser: 丝氨酸; Gln: 谷氨酰胺; His: 组氨酸; Gly: 甘氨酸; Thr: 苏氨酸; Arg: 精氨酸; Ala: 丙氨酸; Tyr: 酪氨酸; Val: 缬氨酸; Met: 甲硫氨酸; Phe: 苯丙氨酸; Ile: 异亮氨酸; Leu: 亮氨酸; Lys: 赖氨酸; GABA: γ -氨基丁酸。鲜味氨基酸为 Asp、Glu, 甜味氨基酸为 Ser、Gly、Thr、Ala, 苦味氨基酸为 His、Phe、Ile、Leu。同一行数据后标有不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

本研究选取了 3 个主成分, 主成分 1 (PC1) 提取了总变异量的 49.6%, 主成分 2 (PC2) 和主成分 3 (PC3) 分别提取了总变异量的 15.2% 和 12.1%。表 3

列出了本研究测定的 21 个指标在 3 个主成分上的载荷, 其中有 16 个指标在主成分 1 上的载荷最高, 包括 3 种糖及 Glu、Ala 这些主要呈味成分, 并且载荷均为



各氨基酸见表 2 注。F:果糖;G:葡萄糖;S:蔗糖。

图 2 游离糖与游离氨基酸含量的聚类相关性分析色图

Fig.2 Cluster and correlation analysis of free sugars and free amino acids contents

正。从图 3 可以看出,每种玉米在 PC1 上的得分均随着发育期的延长呈下降趋势,说明 PC1 主要体现了玉米样品发育程度的差异。在 PC2 上,载荷绝对值最高的指标只有 3 个,分别为 His、Phe 和 Ile。另外,在 PC2 上 C2 的得分最高,W3 的得分最低。His、Phe 和 Ile 这 3 个氨基酸均为苦味氨基酸,在植物的次生代谢和抗逆机制中具有重要作用^[21],上述结果说明 PC2 可能体现了与发育程度有关的不同玉米样品次生代谢的差异。在 PC3 上,载荷绝对值最高的为 Asp、Asn,Asp 是氨基酸代谢和糖代谢连接的纽带,在 PC3 得分上则表现为 W1 最高、S1 最低,并且 3 个糯玉米样品的得分均为正值,而 3 个甜玉米样品的得分均为负值,由此推测甜玉米与糯玉米之间的差别可能与 Asp 代谢相关。Asp 可由 Asn 经转氨基作用产生^[22],Asn 在 PC3 上的载荷为负值,但绝对值最高,说明 Asp 与 Asn 之间的转化反应可能是甜玉米和糯玉米之间产生差别的原因之一。

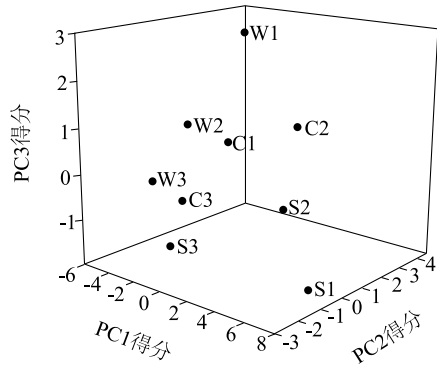
采用平均数聚类法对样品进行聚类分析,由图 4 可以看出,C1 与 3 个甜玉米样品聚为一类,其他样品聚为一类,说明从游离糖和游离氨基酸角度分析,较早发育期的普通玉米与甜玉米更为接近,较晚发育期的普通玉米则与糯玉米更为接近。

表 3 主成分的载荷

Table 3 Loading of principal component

编号	游离糖与 游离氨基酸	载荷		
		主成分 1	主成分 2	主成分 3
1	F	0.681	0.255	0.291
2	G	0.536	0.331	0.264
3	S	0.625	-0.033	-0.621
4	Asp	0.439	-0.467	0.701
5	Glu	0.705	-0.533	-0.147
6	Asn	0.281	0.200	-0.556
7	Ser	0.937	-0.176	0.037
8	Gln	0.841	-0.347	-0.226
9	His	0.154	0.668	0.540
10	Gly	0.878	0.344	-0.201
11	Thr	0.935	-0.108	0.116
12	Arg	0.575	-0.231	0.472
13	Ala	0.873	0.082	-0.452
14	GABA	0.856	-0.030	0.251
15	Tyr	0.685	0.518	-0.261
16	Val	0.893	0.298	-0.091
17	Met	0.888	-0.370	-0.105
18	Phe	0.449	0.705	0.355
19	Ile	-0.048	-0.638	0.111
20	Leu	0.912	0.111	0.162
21	Lys	0.577	-0.533	0.175

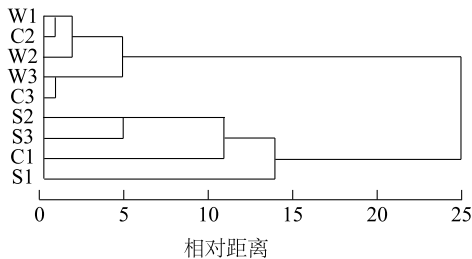
各氨基酸见表 2 注。F 表示果糖,G 表示葡萄糖,S 表示蔗糖。



S1、S2、S3、W1、W2、W3、C1、C2、C3 见表 1 注。

图 3 主成分得分情况

Fig.3 Score plot of principal components



S1、S2、S3、W1、W2、W3、C1、C2、C3 见表 1 注。

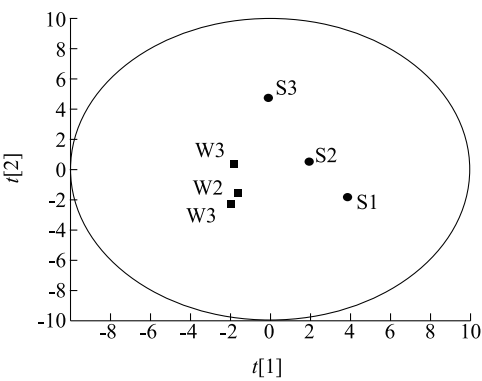
图 4 聚类分析结果

Fig.4 Dendrogram of cluster analysis

偏最小二乘法是一种集主成分分析、典型相关分析和多元回归分析的基本功能于一体的多元统计方法^[23],在分析过程中可以根据设定的组别进行计算,消除众多信息中相互重叠的部分,提取出特征因子^[11]。通过设定甜玉米与糯玉米组别进行判别分析,得到 PLS-DA 得分(图 5),可见 2 种玉米品种区分度良好、无重叠,此外,回归曲线的相关系数分别为 0.379 433、0.341 225,样品辨别率为 95%,说明模型拟合得较好,具有较高的可靠性。由表 4 可以看出,蔗糖是最重要的分类成分,其次为 Asp,另外 His、Ala 和 Tyr 也是对 2 种鲜食玉米品种分类较重要的 3 种氨基酸;其他 VIP 值大于 1 的成分还有 Gly、Ile 和 Asn。可以看出,鲜味氨基酸 Asp 是区分 2 种鲜食玉米的重要指标,该结果与主成分分析、PLS-DA 分析结果表现一致。

3 结 论

蔗糖、果糖和葡萄糖是鲜食玉米中主要的游离糖,甜味氨基酸和鲜味氨基酸则是鲜食玉米中含量



S1、S2、S3、W1、W2、W3、C1、C2、C3 见表 1 注。 $t[1]$:在 PC1 上投影的得分; $t[2]$:在 PC2 上投影的得分。

图 5 PLS-DA 分析得分

Fig.5 Score plot of partial least squares discriminant analysis (PLS-DA)

表 4 PLS-DA 变量重要性因子

Table 4 List of variable important factors for PLS-DA

编号	因子	VIP 值
1	S	1.899
2	Asp	1.517
3	His	1.293
4	Ala	1.235
5	Tyr	1.220
6	Gly	1.127
7	Ile	1.084
8	Asn	1.067
9	Val	0.982
10	Arg	0.819
11	Glu	0.797
12	Gln	0.784
13	Thr	0.782
14	GABA	0.774
15	Met	0.750
16	Ser	0.718
17	Leu	0.665
18	G	0.635
19	F	0.626
20	Phe	0.468
21	Lys	0.439

各氨基酸见表 2 注。S 表示蔗糖,G 表示葡萄糖,F 表示果糖。

最丰富的 2 类氨基酸,不同发育程度和品种都会影响鲜食玉米中游离糖和氨基酸的含量。在本研究中

的3个采收期内,3种玉米品种的总游离糖和总游离氨基酸含量均随采收期的延后而降低。多种游离糖和游离氨基酸之间存在显著的相关关系,且大多数表现为正相关关系。主成分分析结果表明,发育程度对鲜食玉米游离糖和游离氨基酸含量的影响最大,体现为3个品种在PC1上的得分均按发育程度排列。聚类分析结果显示,普通玉米C2、C3与糯玉米更接近,C1则与甜玉米更接近。用PLS-DA法提取表征甜玉米和糯玉米差异的重要性因子发现,蔗糖是最重要的分类成分,其次为鲜味氨基酸Asp。VIP值大于1的成分中有7个氨基酸。研究结果充分说明,基于游离糖和游离氨基酸含量的变化,多元统计的方法在鲜食玉米差异性评价与特征指标的提取方面是可行的。

参考文献:

- [1] 史振声,钟雪梅.鲜食玉米新品种选育原理与技术技巧[J].玉米科学,2016,24(2): 1-5.
- [2] 刘萍,陆卫平,陆大雷.鲜食糯玉米品质差异及适宜采收指标的研究[J].玉米科学,2009,17(6): 5-8.
- [3] REYES F G R, VARSEVELD G W, KUHN M C. Sugar composition and flavor quality of high sugar (shrunken) and normal sweet corn[J]. Journal of Food Science, 1982, 47(3): 753-755.
- [4] 孙政才,陈国平.甜玉米与普通玉米籽粒发育过程中碳水化合物及氨基酸消长规律的比较研究——II.氨基酸含量的消长变化[J].作物学报,1992, 18(4): 307-311.
- [5] MASUDA R, YAMASHITA I, KANEKO K. Contents of taste-related components of sugars, organic acids and free amino acids in current sweet corn (*Zea mays* L.) kernels[J]. Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology, 1997, 44(1): 23-30.
- [6] NISHIMURA T, KATO H. Taste of free amino acids and peptides[J]. Food Reviews International, 1988, 4(2): 175-194.
- [7] NIU L Y, SONG J F, LIU C Q, et al. Free sugars and amino acids in fresh corn and their contribution to juice taste [EB/OL]. (2017-10-08) [2019-08-22]. <https://www.aaccnet.org/meetings/Documents/2017Abstracts/aacc2017abs323.html>.
- [8] 孟强,王薪淇,宋铁群,等.糯玉米自交系中游离氨基酸的组成及含量分析[J].西北农林科技大学学报(自然科学版), 2015,43(3): 91-97, 104.
- [9] ALIZADEH B B, TABATABAEI Y F, SHAHIDI F, et al. Principle component analysis (PCA) for investigation of relationship between population dynamics of microbial pathogenesis, chemical and sensory characteristics in beef slices containing Tarragon essential oil[J]. Microbial Pathogenesis, 2017, 105: 37-50.
- [10] 余僧,李熠,宋洪波,等.低聚糖和多酚结合偏最小二乘判别分析鉴别油菜蜜产地[J].食品科学,2019, 40(12): 290-295.
- [11] FENG S, NIU L Y, SUH J H, et al. Comprehensive metabolomics analysis of mandarins (*Citrus reticulata*) as a tool for variety, root-stock and grove discrimination[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(39): 10317-10326.
- [12] WONG A D, JUVIK J A, BREEDEN D C, et al. Shrunken2 sweet corn yield and the chemical components of quality[J]. Journal of the American Society for Horticultural Science, 1994, 119(4): 747-755.
- [13] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中水分的测定:GB 5009.3—2016[S].
- [14] 林美娟,宋江峰,李大婧,等.用双波长分光光度法测定鲜食玉米中直链淀粉和支链淀粉含量[J].江西农业学报, 2010, 22(12): 117-119, 123.
- [15] 国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的测定:GB 5009.8—2016[S].
- [16] 马玉玲,牛丽影,李大婧,等.甜玉米中游离糖及游离氨基酸的HPLC测定[J].江苏农业科学, 2016, 44(3): 300-302.
- [17] 刘萍,陆卫平,陆大雷.鲜食糯玉米品质差异及适宜采收指标的研究[J].玉米科学, 2009, 17(6): 5-8.
- [18] 陈骁熠,李建生.甜玉米乳熟期营养成分变化规律的研究[J].食品研究与开发,2000, 21(4): 28-33.
- [19] 王晓燕.不同类型玉米胚乳产量与品质差异形成机理研究[D].泰安:山东农业大学,2006.
- [20] GONG K J, CHEN L R. Characterization of carbohydrates and their metabolizing enzymes related to the eating quality of postharvest fresh waxy corn[J]. Journal of Food Biochemistry, 2013, 37(5): 619-627.
- [21] 郝向阳,孙雪丽,王天池,等.植物PAL基因及其编码蛋白的特征与功能研究进展[J].热带作物学报, 2018, 39(7): 1452-1461.
- [22] 王丽,杨静,王林嵩.天冬氨酸——新陈代谢中的活跃分子[J].生物学教学, 2011, 36(9): 65.
- [23] 王涛,白铁成,喻彩丽,等. SPA-PLS 和 GA-PLS 算法预测胡杨叶片含水量的对比[J].江苏农业科学,2018,46(19): 269-272.

(责任编辑:徐艳)