

核桃仁颜色与化学成分的关联分析

孙诗曼, 郑悦雯, 李庆杨, 莫润宏, 汤富彬, 刘毅华

(中国林业科学研究院 亚热带林业研究所, 杭州 311400)

摘要:旨在为核桃高品质育种和深化功能性产品开发提供参考,对新疆地区13份核桃仁的灰度值进行测定,以灰度值为指标进行聚类分析,将13份核桃仁分为浅色核桃仁和深色核桃仁2组,对2组核桃仁的含油率、主要化学成分(气味物质、脂肪酸、生育酚、总酚、矿质元素)进行测定,并采用正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)和皮尔逊法对核桃仁颜色与化学成分进行关联分析。结果表明:聚类分析得到浅色核桃仁和深色核桃仁的灰度值分别为93.13~99.88和60.72~68.66;2组核桃仁的含油率和气味物质无显著差异($p>0.05$);浅色核桃仁的花生烯酸、 γ -生育酚、总生育酚、总酚、P、Ca、Mn、Fe、Na、Ba含量显著高于深色核桃仁($p<0.05$),深色核桃仁在棕榈酸、亚油酸、 δ -生育酚、Zn含量中具有优势;OPLS-DA结果表明,Ba、Ca、Mn含量的变量权重值(VIP)最高,分别为2.39、2.21和2.07;皮尔逊法分析表明亚麻酸、花生酸、硬脂酸、饱和脂肪酸和Co含量与核桃仁灰度值呈显著负相关,棕榈油酸、K、Cu含量与核桃仁灰度值呈显著正相关。综上,核桃仁颜色与化学成分存在一定关联,可用于对核桃品质的预测。

关键词:核桃;颜色;灰度值;感官品质;化学成分;关联分析

中图分类号:TS222+.1;TS221 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2025)01-0033-05

Correlation analysis between color and chemical composition of walnut kernels

SUN Shiman, ZHENG Yuewen, LI Qingyang, MO Runhong,
TANG Fubin, LIU Yihua

(Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Hangzhou 311400, China)

Abstract: To provide reference for high quality breeding and deepen the development of functional products, the gray values of 13 walnut kernels from the Xinjiang region were measured, and cluster analysis was conducted using gray value as an indicator, resulting in the 13 walnut kernels being divided into two groups: light-colored walnut kernels and amber walnut kernels. The oil content and major chemical components (aroma compounds, fatty acids, tocopherols, total phenol and mineral elements) of the two groups of walnut kernel were measured. Using orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) and Pearson's method to conduct correlation analysis between walnut kernel color and chemical composition. The results showed that light-colored walnut kernels with gray values ranging from 93.13 to 99.88, and amber walnut kernels with gray values ranging from 60.72 to 68.66. There were no significant differences in oil content and aroma compounds between the two groups ($p>0.05$). The light group demonstrated significantly higher levels of eicosenoic acid, γ -tocopherol, total tocopherols, total phenol, P, Ca, Mn, Fe, Na and Ba compared to the amber group ($p<0.05$). In contrast, the amber

group exhibited elevated concentrations of palmitic acid, linoleic acid, δ -tocopherol and Zn content. OPLS-DA results indicated that the contents of Ba, Ca and Mn had the highest variable importance in projection values (VIP) at 2.39, 2.21 and 2.07, respectively. Pearson's

收稿日期:2024-02-03;修回日期:2024-09-03

基金项目:中国林科院基本科研业务费专项资助(CAFYBB2019QD002)

作者简介:孙诗曼(2001),女,在读硕士,研究方向为食用林产品品质与质量安全(E-mail)460748017@qq.com。

通信作者:刘毅华,研究员(E-mail)liuyh@caf.ac.cn。

method analysis indicated that the contents of linolenic acid, arachidic acid, stearic acid, saturated fatty acids, and Co content were significantly negatively correlated with the gray value of walnut kernels, while the contents of palmitoleic acid, K and Cu were significantly positively correlated with the gray value of walnut kernels. In summary, there is a certain correlation between the color of walnut kernels and their chemical composition, which can be used for predicting the quality of walnuts.

Key words: walnut; color; gray value; sensory quality; chemical composition; correlation analysis

核桃(*Juglans regia* L.)与扁桃、腰果、榛子并称为世界“四大干果”,其富含多种人体必需矿物质、维生素、蛋白质及脂肪。研究表明,食用核桃对温肺润肠,预防和缓解心脑血管疾病、糖尿病和肥胖症等均有重要作用^[1]。核桃仁在感官上存在明显的差异,尤其是在颜色方面。这种差异在一定程度上会影响消费者对其营养成分的评估^[2],进而影响核桃的市场价格和竞争力。

感官品质和化学成分是基因型及环境因素综合影响的结果^[3],其受产地、品种等因素影响较大。感官品质主要指外形特征、颜色、气味等指标。其中,颜色被认为是最重要的感官特征之一,是影响消费者对产品第一印象的关键质量指标^[4],消费者通常会以产品的颜色和体积大小为基准,判断其新鲜程度及饱满度,从而对其口感和内在成分进行预测^[5]。已有学者开展了颜色与化学成分之间的关联性研究^[5-8],结果表明,基于颜色性状对化学成分进行判别具有较高的准确性。汪学德等^[9]对芝麻颜色与各成分相关性进行分析发现,白芝麻的抗氧化物质、脂肪含量高于黑芝麻;刘艺等^[10]研究了蓝莓果实色度值与化学成分含量之间的相关性,结果发现,蓝莓色度值与花青素、总酚含量之间有相关性,色泽深的蓝莓花青素和总酚含量较高,质量更佳。

目前一些学者开展了核桃感官品质或化学成分的检测及评价的研究^[11],也有研究者比较了核桃主产区^[12]、品种^[13]、采后储藏^[14]等因素对核桃化学成分的影响。但是目前关于核桃仁颜色对其化学成分的影响及相关性分析方面的研究相对较少。因此,为了探讨核桃感官品质与化学成分之间的关联性,顺应市场对核桃感官品质与化学成分的高要求,本研究以我国核桃主产区新疆的13份核桃样品为对象,通过核桃仁灰度值将其分为浅色核桃和深色核桃,测定2组核桃仁的气味物质组成、含油率及主要化学成分(脂肪酸、生育酚、总酚和矿物质元素)含量,采用正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)和皮尔逊法对核桃仁颜色与化学成分进行关联分析,以期为进一步筛选和推广高品质核桃提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

13份核桃样品,编号W1~W13,均于核桃成熟期采自新疆喀什地区。

37种脂肪酸甲酯混合标样(纯度 $\geq 96.9\%$)、福林酚试剂,美国Sigma公司;生育酚标准品,美国色谱科公司;石油醚(沸程30~60℃)、盐酸、甲醇、过氧化氢、硫酸氢钠、无水硫酸钠、碳酸钠,国药集团化学试剂有限公司。

723N可见分光光度计,上海精科仪器有限公司;Agilent 7890型气相色谱仪配备氢火焰离子检测器、Agilent液相色谱仪配备氢火焰离子检测器,美国安捷伦公司;NexIon 300D型ICP-MS电感耦合等离子体质谱仪,美国珀金埃尔默公司;ICP-OES电感耦合等离子体发射光谱仪,美国赛默飞世尔公司;Mq-one20型台式核磁共振分析仪,德国布鲁克公司;MRS-3200A3L通用植物图像分析仪;PEN3.5电子鼻。

1.2 试验方法

1.2.1 核桃仁颜色测定

采用MRS-3200A3L通用植物图像分析仪测定核桃仁颜色,得RGB(red, green, blue)值,基于RGB值按文献^[15]计算核桃仁的灰度值,灰度值越大,颜色越浅,并按灰度值进行聚类。

1.2.2 核桃指标测定

核桃仁气味成分,利用PEN3.5电子鼻测定,具体操作见文献^[15];含油率,采用台式核磁共振分析仪测定;脂肪酸组成,参照文献^[16]采用气相色谱法测定;总酚,参照文献^[16]采用福林酚比色法测定;生育酚,参照文献^[16]测定;矿物质元素,参照文献^[16]采用ICP-OES和ICP-MS测定。

1.2.3 数据处理

使用Microsoft Excel 2016对数据进行处理和分析,数据均以3次结果的“平均值 \pm 标准偏差”表示,采用SPSS 23.0对试验数据进行单因素方差分析($p < 0.05$ 为显著差异, $p < 0.01$ 为极显著差异),运用皮尔逊法进行相关性分析;采用Origin 2018软件制图。

2 结果与分析

2.1 不同颜色核桃的分类

测定得到新疆地区的13份核桃仁灰度值范围为60.72~99.88。根据灰度值建立矩阵后进行聚类分析,得到聚类谱系图,见图1。

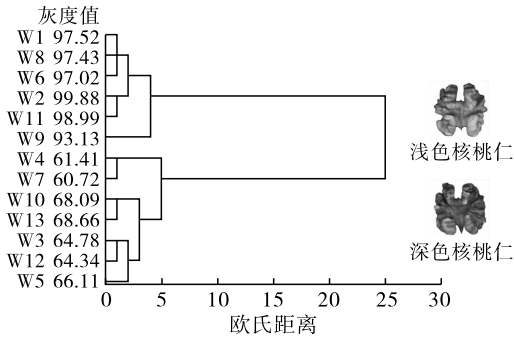


图1 新疆地区13份核桃仁灰度值的聚类谱系图

Fig.1 Cluster genealogy of 13 walnut kernels gray values in Xinjiang region

由图1可看出,在欧氏距离为10时,根据灰度值可将13份不同颜色的核桃仁样品分为2组:第1组(浅色核桃仁)包括W1、W2、W6、W8、W11、W9,灰度值范围在93.13~99.88,核桃仁颜色较浅;其余7个核桃仁样品为第2组(深色核桃仁),核桃仁灰度值范围在60.72~68.66,核桃仁颜色较深。

2.2 不同颜色核桃仁的气味物质组成

由于电子鼻利用传感器模拟嗅觉以评价检测样品的整体风味,因此结合传感器对应的敏感物质类型,可知核桃仁中气味物质的组成特点。电子鼻传感器对受试2组核桃仁气味物质的响应见图2。

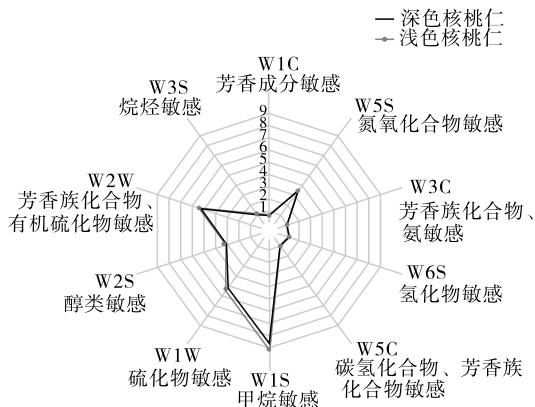


图2 不同颜色核桃仁电子鼻雷达图

Fig.2 Radar of electronic nose sensor responses to walnut kernels with different colors

由图2可看出,传感器W1S的响应信号最强,W1W、W2W、W5S、W2S的响应信号普遍较强,而W1C信号响应信号最弱,说明核桃仁的气味物质主

要含有甲烷、硫化物、芳香族化合物、有机硫化物、氮氧化物及醇类等。同时2组核桃仁的雷达图轮廓相似,仅在W1W和W1S上有略微区别,但无显著差异($p > 0.05$),这说明不同颜色核桃仁的气味物质组成无显著差异。

2.3 不同颜色核桃仁的含油率和脂肪酸组成

对2组核桃仁含油率、脂肪酸组成与含量进行分析,结果如表1所示。

表1 不同颜色核桃仁的含油率和脂肪酸组成

Table 1 The oil content and fatty acid composition of walnut kernels with different colors %

项目	浅色核桃仁	深色核桃仁
C16:0	6.40 ± 0.32 ^b	6.72 ± 0.53 ^a
C16:1	0.07 ± 0.03 ^a	0.08 ± 0.03 ^a
C18:0	2.50 ± 0.26 ^a	2.39 ± 0.10 ^a
C18:1	21.74 ± 3.47 ^a	19.12 ± 4.94 ^a
C18:2	57.27 ± 2.26 ^b	59.43 ± 3.47 ^a
C18:3	11.76 ± 1.96 ^a	12.02 ± 1.46 ^a
C20:0	0.08 ± 0.01 ^a	0.07 ± 0.01 ^a
C20:1	0.18 ± 0.01 ^a	0.17 ± 0.02 ^b
饱和脂肪酸	8.97 ± 0.55 ^a	9.18 ± 0.56 ^a
单不饱和脂肪酸	22.00 ± 3.49 ^a	19.37 ± 4.95 ^a
多不饱和脂肪酸	69.03 ± 3.06 ^a	71.44 ± 4.54 ^a
含油率	63.32 ± 1.15 ^a	62.72 ± 1.47 ^a

注:同行不同字母表示有显著差异($p < 0.05$)。下同

Note: Different letters in the same row indicate significant differences ($p < 0.05$). The same below

从表1可看出,浅色核桃仁及深色核桃仁的含油率分别为63.32%和62.72%,无显著差异。2组核桃仁的主要脂肪酸组成相同,浅色核桃仁的花生烯酸(C20:1)含量显著高于深色核桃仁,深色核桃仁的棕榈酸(C16:0)和亚油酸(C18:2)含量分别显著高于浅色核桃仁5.00%和3.77% ($p < 0.05$)。

2.4 不同颜色核桃仁的生育酚和总酚含量

不同颜色核桃仁的生育酚和总酚含量见表2。

表2 不同颜色核桃仁的生育酚和总酚含量

Table 2 The content of tocopherols and total phenols of walnut kernels with different colors

项目	浅色核桃仁	深色核桃仁
生育酚/(mg/100 g)		
α-生育酚	2.01 ± 0.12 ^a	2.08 ± 0.16 ^a
γ-生育酚	25.60 ± 0.90 ^a	22.53 ± 2.88 ^b
δ-生育酚	6.46 ± 0.33 ^b	7.11 ± 0.53 ^a
总量	34.06 ± 1.20 ^a	31.72 ± 2.41 ^b
总酚/(mg/g)	11.77 ± 5.54 ^a	7.36 ± 2.19 ^b

由表 2 可看出,浅色核桃仁的生育酚总量显著高于深色核桃仁($p < 0.05$),高出了 7.38%,这部分主要集中在 γ -生育酚上,其高出了 13.63%。浅色核桃仁的 α -生育酚和 δ -生育酚含量低于深色核桃仁,其中 δ -生育酚含量具有显著差异,其为深色核桃仁的 90.86%。由表 2 还可看出,浅色核桃仁总酚含量高达 11.77 mg/g,显著高于深色核桃仁的 (7.36 mg/g) ($p < 0.05$)。类似的现象同样也在大麦^[17]和开心果^[18]等作物中被发现。

2.5 不同颜色核桃仁的矿质元素组成

矿质元素是核桃化学成分的重要组成部分之一。2 组核桃仁中 15 种矿质元素含量见表 3。

表 3 不同颜色核桃仁的矿质元素含量

Table 3 Mineral element content of walnut

矿质元素	kernels with different colors	
	浅色核桃仁	深色核桃仁
钾(K)	4 241.49 ± 184.19 ^a	4 340.02 ± 283.21 ^a
磷(P)	4 235.50 ± 265.72 ^a	3 994.25 ± 386.60 ^b
镁(Mg)	1 791.25 ± 104.50 ^a	1 809.58 ± 106.93 ^a
钙(Ca)	1 010.07 ± 84.72 ^a	858.38 ± 104.50 ^b
钛(Ti)	46.00 ± 4.19 ^a	42.95 ± 4.20 ^a
锌(Zn)	31.00 ± 3.63 ^b	33.49 ± 2.93 ^a
锰(Mn)	34.51 ± 6.02 ^a	26.18 ± 4.92 ^b
铁(Fe)	28.55 ± 2.84 ^a	27.72 ± 3.37 ^b
钠(Na)	25.27 ± 2.59 ^a	23.57 ± 2.35 ^b
铜(Cu)	19.11 ± 2.42 ^a	19.21 ± 2.26 ^a
硼(B)	12.09 ± 2.09 ^a	10.82 ± 2.23 ^a
镍(Ni)	1.54 ± 0.24 ^a	1.75 ± 0.22 ^a
钡(Ba)	1.59 ± 0.39 ^a	0.93 ± 0.32 ^b
铬(Cr)	0.33 ± 0.03 ^a	0.40 ± 0.17 ^a
钴(Co)	0.08 ± 0.02 ^a	0.06 ± 0.02 ^a

由表 3 可看出,核桃仁中含量最丰富的元素为 K、P、Mg、Ca,其余元素含量均低于 50 mg/kg。Cr 和 Co 含量不足 1 mg/kg。根据人体需求及危害,将核桃仁中的矿质元素分为 3 类^[19],即常量元素(K、Ca、Mg、P)、必需微量元素(Mn、Cu、Fe、Zn、Co)和其他元素(Na、Ti、Ba、Ni、B、Cr),这些矿质元素对人体生理功能具有重要作用,如 Ni 在造血过程中必不可少,适量食用含 Ni 食物可刺激生血,治疗贫血^[20]。对于常量元素而言,浅色核桃仁的 P、Ca 含量显著高于深色核桃仁,分别高出 241.25、151.69 mg/kg。对于必需微量元素,浅色核桃仁 Mn、Fe 含量显著高于深色核桃仁,而其 Zn 含量显著低于深色核桃仁。对于其他元素,浅色核桃仁 Na、Ba 含量显著高于深色核桃仁($p < 0.05$),其中 Ba 含量高于深色核桃仁 0.66 mg/kg。

2.6 关联分析

OPLS-DA 是一种有监督的判别分析统计方法,被广泛用于处理不同组间物质组成的总体差异^[21]。为研究深色核桃仁和浅色核桃仁在脂肪酸、生育酚、总酚、矿质元素之间的差异,本研究采用 OPLS-DA 对 2 组核桃仁的分析数据建模分析。同时根据 OPLS-DA 模型主成分 1 变量权重值(VIP)大于 1 且差异有统计学意义($p < 0.05$)为条件对成分进行筛选,结果如图 3 所示。

由图 3 可看出, VIP 大于 1 的 14 个指标中主要包括 10 种矿质元素和 4 种脂肪酸,其中 Ba、Ca、Mn 这 3 种矿质元素的 VIP 最高,分别为 2.39、2.21 和 2.07,这表明这 3 个指标对于区分 2 组核桃仁贡献最大,可以作为区分 2 组核桃的最主要的特征化学成分。这些结果与上述不同颜色核桃仁的脂肪酸和矿质元素含量之间有所差异的结果总体上相符。

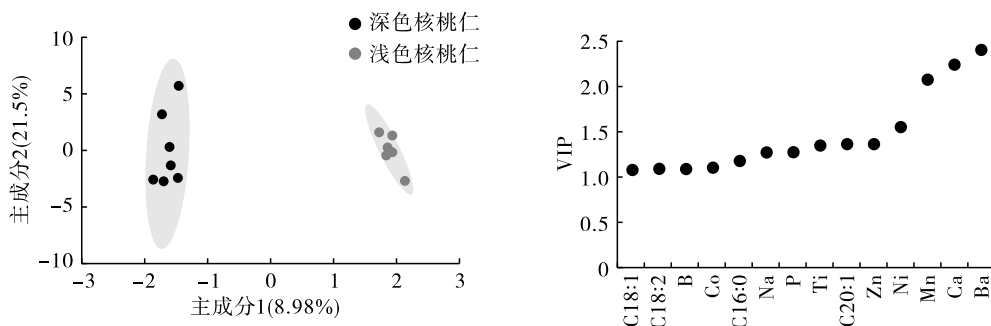


图 3 OPLS-DA 分析结果

Fig. 3 The results of OPLS-DA analysis

通过皮尔逊法进一步探索了核桃仁的感官品质(灰度值)和化学成分之间相关性关系,结果见表 4。

由表 4 可看出,亚麻酸(C18:3)、花生酸

(C20:0)、硬脂酸(C18:0)、饱和脂肪酸、Co 含量与核桃仁灰度值呈显著负相关,相关性系数绝对值均在 0.50 以上,棕榈油酸(C16:1)、K、Cu 含量与核桃

仁灰度值呈显著正相关。上述结果表明核桃仁颜色和化学成分之间存在较强的关联性。

表 4 核桃仁灰度值与化学成分的相关性系数

Table 4 Pearson correlation coefficient between gray value of walnut kernels and various chemical components

化学成分	相关性系数	<i>p</i>
C16:1	0.419	<0.01
C18:0	-0.842	<0.01
C18:3	-0.562	<0.01
C20:0	-0.699	<0.01
饱和脂肪酸	-0.507	<0.01
K	0.472	<0.01
Cu	0.535	<0.01
Co	-0.724	<0.01

注:相关性系数低于 0.400 的化学成分未列出

Note:Chemical components with a correlation coefficient below 0.400 are not listed

3 结论

本文通过聚类分析将 13 份核桃仁分为了深色和浅色 2 组,系统比较了不同颜色核桃仁的化学成分,发现 2 组核桃仁均富含甲烷、硫化物、有机硫化物以及芳香族化合物等香气物质。浅色核桃仁 γ -生育酚、总生育酚和总酚含量显著高于深色核桃仁,且在矿质元素 P、Ca、Mn、Na、Fe、Ba 含量上具有优势,深色核桃仁在 Zn 元素上具备特定营养元素开发的潜力。而矿质元素特别是 Ba、Ca、Mn 是判别不同颜色核桃仁的重要变量。核桃仁灰度值与硬脂酸、花生酸、亚麻酸、Co 含量等表现出较高的负相关性。研究结果可为进一步筛选和推广高品质核桃提供依据。

参考文献:

[1] 陆俊, 赵安琪, 成策, 等. 核桃营养成分与生理活性及开发利用[J]. 食品与机械, 2014, 30(6): 238-242.

[2] LI Q, MO R, WANG R, et al. Characterization and assessment of chemical components in walnuts with various appearances[J/OL]. J Food Compos Anal, 2022, 107: 104361 [2024-02-03]. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104361>.

[3] 潘学军, 张文娥, 李琴琴, 等. 核桃感官和营养品质的主成分及聚类分析[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 195-198.

[4] KANG M J, PEGG R B, KERR W L, et al. Metabolomic analysis combined with machine learning algorithms enables the evaluation of postharvest pecan color stability[J/OL]. Food Chem, 2024, 461: 140814 [2024-02-03]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140814>.

[5] 林茂, 赵景芳, 郑秀艳, 等. 不同种皮颜色花生生品的营养、感官和品质的分析[J]. 分子植物育种, 2019, 17(5):1647-1657.

[6] 吴采玉, 文春雨, 黄丽萍, 等. 不同颜色大豆种皮成分

及抗氧化性分析[J]. 大豆科学, 2023, 42(5): 554-564.

[7] 李亚会, 汪学德, 李晨曦, 等. 黑芝麻与白芝麻各组分抗氧化物质及抗氧化活性研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(4): 37-41, 47.

[8] 刘栋, 马琴, 李爱荣, 等. 亚麻种质资源种子形态性状与含油量的分析与评价[J]. 作物杂志, 2020(3): 34-41.

[9] 汪学德, 崔英德, 刘兵戈, 等. 芝麻各成分相关性分析[J]. 中国油脂, 2015, 40(11): 99-103.

[10] 刘艺, 王圳伊, 张晶, 等. 蓝莓果实色度值与化学成分含量的相关性研究[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(12):189-194.

[11] 王若辉, 李庆杨, 刘毅华, 等. 基于蛋白质-酚互作体系的核桃仁涩味评定方法[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(24):259-265.

[12] 耿树香, 宁德鲁, 陈海云, 等. 我国不同主产区核桃品质综合评价分析[J]. 中国油脂, 2020, 45(4): 97-101.

[13] 郑悦雯, 吴书天, 沈丹玉, 等. 10 个品种核桃油品质比较[J]. 中国油脂, 2020, 45(10):47-51.

[14] 王若辉, 郑悦雯, 吴书天, 等. 储藏温度对干核桃品质的影响效应[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(10): 131-137.

[15] CHAKI J, DEY N. Imagecolor feature extraction techniques: Fundamentals and applications [M]. Singapore: Springer Nature, 2020.

[16] LIU M, WANG X, ZHANG Y, et al. Chemical composition of walnuts from three regions in China[J]. Oil Crop Sci, 2023, 8(1): 56-60.

[17] GE X, JING L, ZHAO K, et al. The phenolic compounds profile, quantitative analysis and antioxidant activity of four naked barley grains with different color[J/OL]. Food Chem, 2021, 335: 127655 [2024-02-03]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127655>.

[18] SONMEZDAG A S, KELEBEK H, SELLI S. Effect of hulling methods and roasting treatment on phenolic compounds and physicochemical properties of cultivars 'Ohadi' and 'Uzun' pistachios (*Pistacia vera* L.) [J]. Food Chem, 2019, 272: 418-426.

[19] WU S, SHEN D, WANG R, et al. Evaluation of risk levels of trace elements in walnuts from China and their influence factors: Planting area and cultivar [J/OL]. Ecotoxicol Environ Saf, 2020, 203: 110996 [2024-02-03]. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110996>.

[20] 顾志荣, 薛春苗, 曹俊岭, 等. 锁阳无机元素产地分布规律[J]. 中成药, 2020, 42(8): 2101-2107.

[21] ZHANG D, LI X, DUAN X, et al. Lipidomics reveals the changes in lipid profile of flaxseed oil affected by roasting [J/OL]. Food Chem, 2021, 364: 130431 [2024-02-03]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130431>.