

# 基于气相离子迁移谱和电子鼻技术分析 核桃挥发性风味物质

杨尚威<sup>1</sup>, 刘传菊<sup>1</sup>, 汤尚文<sup>1</sup>, 豁银强<sup>1</sup>, 张倩<sup>2</sup>

(1. 湖北文理学院 食品科学技术学院·化学工程学院, 湖北 襄阳 441053;

2. 襄阳市农业科学院, 湖北 襄阳 441057)

**摘要:**为研究不同品种核桃挥发性风味物质的差异和核桃品种的区分方法,以5种核桃为研究对象,采用气相离子迁移谱(GC-IMS)和电子鼻(E-nose)技术结合主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)和聚类分析,对核桃挥发性风味物质的组成及品种差异进行了研究。结果表明:GC-IMS技术结合聚类分析和E-nose技术结合LDA分析均能有效区分核桃品种;采用GC-IMS技术从5种核桃中分离出73种挥发性成分,鉴定出其中19种物质,主要有醇类、酮类、醛类和酯类,其中乙醇、2-甲基丙醇、1-戊醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇、正己醇、2-庚酮、戊醛、己醛、庚醛、壬醛、苯甲醛和乙酸乙酯是区分核桃品种的关键物质;E-nose分析结果表明,W3C、W5C、W1C和W6S传感器在区分核桃品种上有较大贡献,LDA由于考虑了组间差距,对于核桃品种的区分相较于PCA更为明显;两种风味分析技术相比较,GC-IMS可对挥发性物质进行定性和定量检测,E-nose虽不能鉴定挥发性物质的具体种类,但样品处理简单,可实现品种的快速区分。

**关键词:**核桃;挥发性风味物质;气相离子迁移谱;电子鼻

中图分类号:TS207.3;O657 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)12-0127-09

## Analysis of volatile flavor compounds in walnut by gas chromatography – ion mobility spectrometry and electronic nose

YANG Shangwei<sup>1</sup>, LIU Chuanju<sup>1</sup>, TANG Shangwen<sup>1</sup>,  
HUO Yinqiang<sup>1</sup>, ZHANG Qian<sup>2</sup>

(1. School of Food Science and Technology & School of Chemical Engineering, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, Hubei, China; 2. Xiangyang Academy of Agricultural Sciences, Xiangyang 441057, Hubei, China)

**Abstract:** To study the differences of volatile flavor compounds in different walnut varieties and the distinguishing methods of walnut varieties, five walnut varieties were selected as study subjects, and gas chromatography – ion mobility spectrometry (GC – IMS) and electronic nose (E – nose) technology with the combination of PCA, LDA and cluster analysis were used to study the composition of volatile flavor compounds and variety differences of walnuts. The results showed that GC – IMS combined with cluster analysis and E – nose technology combined with LDA could effectively distinguish walnut varieties. In addition, a total of 73 volatile compounds were separated by GC – IMS from the five walnut varieties, and 19 substances were identified, mainly including alcohols, ketones, aldehydes and esters. Moreover, key

收稿日期:2021-07-09;修回日期:2021-08-05

基金项目:湖北省中央财政引导地方科技发展专项(2018ZYYD048)

作者简介:杨尚威(1998),男,在读本科,专业为农产品加工与贮藏(E-mail)1773012731@qq.com。

通信作者:刘传菊,讲师(E-mail)375258948@qq.com。

substances to distinguish walnut varieties were determined as follows: ethanol, 2 – methyl – 1 – propanol, 1 – pentanol, 3 – methyl – 3 – butene – 1 – ol, *n* – hexyl alcohol, 2 – heptanone, pentanal, hexanal, heptanal, nonanal, benzaldehyde and ethyl acetate. The results of

E-nose analysis showed that W3C, W5C, W1C and W6S sensors had a greater contribution to the differentiation of walnut varieties, and LDA was more obvious than PCA in the differentiation of walnut varieties due to the consideration of inter-group differences. Compared with the two flavor analysis techniques, GC-IMS could conduct qualitative and quantitative detection of volatile substances. E-nose couldn't identify the specific types of volatile substances, but the sample processing was simple and could realize the rapid differentiation of varieties.

**Key words:** walnut; volatile flavor compound; gas chromatography-ion mobility spectrometry; electronic nose

核桃是世界四大坚果之一,在我国有着悠久的栽培历史,是我国重要的栽培经济树种<sup>[1]</sup>。核桃仁富含亚油酸、 $\alpha$ -亚麻酸及油酸等不饱和脂肪酸和优质蛋白,营养价值丰富,具有较高的医疗保健价值<sup>[2]</sup>,广受消费者青睐。

湖北省襄阳市保康县自20世纪80年代以来先后引进清香、绿岭、香玲等优质薄壳核桃品种,目前保康核桃加工产品主要有干核桃、炒核桃(核桃仁)、核桃油以及核桃粉,其中干核桃为最主要的加工产品。干核桃是通过自然晾晒或于烘干室在较低的温度下对核桃进行干制,使其水分降低至安全水分含量以下以长期贮藏。在销售过程中干核桃产品最受消费者关注的商品属性主要有表型(大小、剥壳难易、颜色和形状)和感官(酥脆性、香气和滋味等)。对于干核桃产品,由于加工程度较低,其商品属性受核桃品种影响大,因此具有优良商品属性核桃品种的引种对发展地方核桃种植和加工业具有重要的意义。

核桃的香气(挥发性风味物质)是决定消费者选择倾向的重要因素之一。周拥军等<sup>[3]</sup>采用SPME-GC-MS技术从炒制的浙江山核桃中分析鉴定出33种挥发性风味物质,认为其中杂环类化合物、萜烯类化合物和醛类化合物含量较高,是对山核桃整体风味起关键作用的挥发性风味物质。巩芳娥等<sup>[4]</sup>采用电子鼻技术对香玲、强特勒和清香3个品种的核桃进行了分析,发现青果种间风味差异较大。徐效圣等<sup>[5]</sup>采用SPME-GC-MS技术从新丰核桃鲜果仁香味物质中鉴定出17种化合物。现有研究中对核桃鲜果和高温加工产品(如炒制核桃、烤核桃仁)涉及较多,鉴定出的关键挥发性风味物质以杂环类化合物等高温美拉德反应产物为主,而对于产销量较大的核桃低温干制品研究涉及较少。

气相离子迁移谱(GC-IMS)技术是近些年广受关注的食品风味分析技术,其具有高灵敏度、快速

响应、二维分离和痕量分析等特点<sup>[6-7]</sup>。本研究拟采用GC-IMS和电子鼻技术对不同品种干核桃的差异进行研究,建立核桃品种的区分方法,并对干核桃挥发性风味物质进行鉴定,研究不同干核桃挥发性物质组成的差异和关键挥发性风味物质,以期为保康核桃引种和产地初加工提供一定的理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

核桃样品均由襄阳金康园农业发展有限公司提供,其中绿岭核桃(LL)于保康县收购,温185核桃(W)、新新2号核桃(XX)采购于新疆,大泡核桃(DP)采购于云南,绵核桃(M)采购于山西。实验所用试剂均为国产分析纯。

FlavourSpec<sup>®</sup>气相离子迁移谱联用仪,德国G. A. S公司;PEN3电子鼻,德国Airsense公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 核桃气相离子迁移谱检测

##### 1.2.1.1 样品处理和顶空进样条件

核桃仁样品用碾钵研磨细碎,称取2g置于20mL顶空瓶中封盖,80℃孵育15min后采用自动顶空进样方式,进样量200 $\mu$ L,进样针温度85℃,孵化转速500r/min。每种核桃样品平行测试3组。

##### 1.2.1.2 GC-IMS条件

GC条件:FS-SE-54-CB-1型色谱柱(15m $\times$ 0.53mm,1 $\mu$ m),柱温60℃;分析时间30min;载气为N<sub>2</sub>(纯度 $\geq$ 99.999%);载气流速程序为初始流速2mL/min,保持2min,8min内线性升至10mL/min,10min内线性升至100mL/min,保持10min。

IMS条件: $\beta$ 射线,<sup>3</sup>H为放射源;漂移气为N<sub>2</sub>(纯度 $\geq$ 99.999%);漂移气流速150mL/min;漂移管温度45℃;正离子化模式。

#### 1.2.2 核桃电子鼻检测

##### 1.2.2.1 样品处理

核桃仁样品用碾钵研磨细碎,称取2g置于20

mL 顶空瓶中封盖,80℃下水浴 15 min 后室温下静置 30 min 进行测试。每种核桃样品平行测试 3 组。

### 1.2.2.2 进样与测试

采样针插入到顶空进样瓶中,同时外插一个活性炭过滤器的补气装置确保样品瓶中的压力平衡。检测器由 10 个金属氧化传感器组成,分别是 W1C(芳香成分、苯类)、W5S(对氮氧化合物灵敏)、W3C(对芳香成分灵敏,氨类)、W6S(主要对氢化物有选择性)、W5C(短链烷烃芳香成分)、W1S(对甲基类灵敏)、W1W(对硫化物灵敏)、W2S(对醇类、醛酮类灵敏)、W2W(芳香成分,对有机硫化物灵敏)和 W3S(对长链烷烃灵敏)。测试时通过传感器电阻和洁净空气电阻的比值反映挥发性风味物质的浓度,通过多元统计的方法分析数据进而对样品的整体风味进行判断。电子鼻测定条件:传感器采样时间间隔 1 s,自清洁时间 90 s,归零时间 5 s;样品准备时间 5 s,进样流速 300 mL/min,测试时间 80 s;提取 10 个传感器的第 73~75 s 共 3 s 的响应信号特征值用仪器自带软件 Winmuster 进行分析。

### 1.2.3 数据处理与绘图

各表数据均采用 Origin2018 软件计算平均值、标准差及显著性,表示方式采用“ $\bar{x} \pm s$ ”。GC-IMS 和电子鼻的主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)、聚类分析均为仪器导出数据采用 SPSS20 结合 Origin2018(Principal Component Analysis 插件和 Heat Map with Dendrogram 插件)进行分析并绘图。GC-IMS 三维图、差减图和 Gallery Plot 图由仪器自带软件分析后截图导出。

## 2 结果与分析

### 2.1 气相离子迁移谱分析核桃挥发性风味物质

#### 2.1.1 核桃的气相离子迁移谱图分析

气相离子迁移谱三维谱图三维坐标分别为离子迁移时间、气相色谱的保留时间和峰强度,以 W 样品的谱图作为参比绘制差减图(略)和 Gallery Plot 图(略)。通过差减图中颜色差异可以观察出不同品种核桃风味物质的差异,W 的挥发性有机物较少,M 的挥发性有机物较多。由 Gallery Plot 图中可以看出每种核桃的完整挥发性有机物信息以及不同核桃之间挥发性有机物的差异,5 种核桃的风味物质在 Gallery Plot 图中差异明显。其中:W 的挥发性有机物种类较少;乙酸乙酯在 LL 中的浓度远远高于其他品种;2-甲基丙醇和 3-甲基-3-丁烯-1-醇在 DP 中的浓度远远高于其他品种,可以作为 DP 的特征物质;乙醇、丙酮、苯甲醛、苯甲酸甲酯和丙醇等物质浓度差异较小,为不同品种核桃共同含

有的组分;2-丁酮、己醛、乙酸丁酯、壬醛、2-庚酮、1-戊醇、正己醇、乙酸丙酯、戊醛和庚醛等可以作为 M 的特征物质。

#### 2.1.2 核桃挥发性风味物质分析(见表 1)

由表 1 可知,5 种核桃样品在 GC-IMS 中共分离出 73 种挥发性风味物质,通过数据库比对鉴定出 28 种化合物,将鉴定出的单体和二聚体视为同一物质,实际共鉴定出 19 种化合物,其中醇类化合物 7 种,酮类化合物 3 种,醛类化合物 5 种,酯类化合物 4 种。未鉴定出的化合物共 45 种。为便于横向(不同品种核桃同一挥发性风味物质)和纵向(一种核桃的不同挥发性风味物质)同时比较各物质相对含量,风味物质的相对含量计算以 15 个检测样品的气味物质离子峰体积强度总和取平均值后为基准(归一化)进行计算,得到 5 种核桃风味物质相对含量为 67.78%~138.67%。

由表 1 可以看出,M 挥发性风味物质总量远高于其他 4 个品种,W 的最低。醇类化合物含量相对最高,根据品种的不同含量在 27.22%~56.03%,由高到低依次为 M、DP、LL、XX 和 W;酮类物质相对含量在 16.20%~26.05%,由高到低依次为 M、LL、XX 和 DP/W;醛类物质相对含量在 3.10%~20.36%,由高到低依次为 M、LL、DP、XX 和 W;酯类物质相对含量在 1.34%~3.75%,由高到低依次为 LL、DP、M/W 和 XX。徐晓琳<sup>[8]</sup>在原核桃挥发性成分中鉴定出 19 种化合物,其中含量最高的为醇类、醛类和烯萜类物质,分别占 35.7%、29.6% 和 11.16%,酯类和酸类物质含量较低。本文中醇类、醛类和酯类物质检出含量与其类似,但酸类和烯萜类未检出,这可能和取样品种以及测试方法有关。

核桃挥发性风味物质中的乙醇、1-丙醇、2-甲基丙醇、2-甲基丁醇、1-戊醇和正己醇等饱和醇一般来自于脂肪氧化分解或羰基化合物的还原<sup>[9]</sup>,也可以由氢过氧化物氧化而来<sup>[10]</sup>,其风味阈值高<sup>[11]</sup>,被认为对风味贡献很小<sup>[8]</sup>。不饱和醇阈值相对较低<sup>[12]</sup>,对核桃整体风味具有较大贡献,3-甲基-3-丁烯-1-醇在 5 种核桃中均有检出,且含量在 1.99%~4.78%,其中 DP 的含量最高。

核桃挥发性风味物质中的丙酮、2-丁酮和 2-庚酮主要来自脂肪氧化和酯类分解<sup>[11]</sup>。黄宁<sup>[13]</sup>在研究中发现 2-丁酮和 2-庚酮可作为核桃进入商品成熟的特征挥发性组分。2-丁酮和 2-庚酮在 5 种核桃中均有检出,其中 2-丁酮相对含量较高,在 8.85%~16.04%,其中 M 的最高,W 的最低。

核桃挥发性风味物质中的戊醛、己醛、庚醛、壬

醛和苯甲醛一般认为主要来自于脂肪氧化<sup>[14]</sup>,其阈值较低<sup>[15]</sup>。此外,Strecker 降解也会形成醛类物质,如苯甲醛即为苯丙氨酸的降解产物<sup>[16]</sup>。己醛在 5 种核桃中均有检出,其相对含量较高,在 1.76% ~ 16.46%,且不同品种差异较大,其中 W 的最低,M 的最高。己醛和苯甲醛具有丰富的坚果香气<sup>[17]</sup>,对核桃整体风味的形成有较大贡献。

酯类物质中的乙酸乙酯可赋予食物果香和甜香气味<sup>[18-19]</sup>,其可能是原料中的醇类和酸类物质在较高温度下反应的产物。由于 5 种核桃样品仅经过低温干制,因此酯类物质相对含量不高,其中乙酸乙酯相对含量在 0.81% ~ 3.13%,M/XX 的最低,LL 的最高。

值得指出的是,有研究人员采用 SPME - GC - MS 从核桃坚果挥发性风味物质中鉴定出大量的吡嗪类、呋喃类、吡喃类和吡咯类等杂环类化合物<sup>[3]</sup>。还有研究人员在核桃油挥发性风味物质中鉴定出大量吡嗪类化合物<sup>[20]</sup>。本文中 5 种核桃均未鉴定出杂环类化合物,主要是因为样品处理上的差异,本文中 5 种核桃样品均为自然晾晒和低温烘干制品,而文献中的核桃均采用了高温炒制或微波加热处理,吡嗪等杂环类化合物为核桃炒制过程中美拉德反应产物<sup>[21]</sup>,具有强烈的烘烤焦香气味。另外,核桃在不同的生长阶段和不同的干制加工条件下(即便是低温干制)其挥发性风味物质也大不相同<sup>[13]</sup>。

表 1 核桃挥发性风味物质及相对含量

| 序号    | 化合物                                 | W                         | LL                         | XX                        | DP                         | M                          | % |
|-------|-------------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---|
| 1     | 乙醇                                  | 7.26 ± 0.06 <sup>d</sup>  | 7.70 ± 0.06 <sup>c</sup>   | 8.81 ± 0.16 <sup>a</sup>  | 8.51 ± 0.14 <sup>b</sup>   | 6.71 ± 0.04 <sup>e</sup>   |   |
| 2/3   | 1 - 丙醇(单体/二聚体)                      | 10.28 ± 0.11 <sup>b</sup> | 8.50 ± 0.24 <sup>c</sup>   | 8.25 ± 0.20 <sup>c</sup>  | 10.66 ± 0.23 <sup>a</sup>  | 10.85 ± 0.13 <sup>a</sup>  |   |
| 4/5   | 2 - 甲基丙醇(单体/二聚体)                    | 3.44 ± 0.04 <sup>c</sup>  | 4.36 ± 0.04 <sup>b</sup>   | 3.15 ± 0.05 <sup>d</sup>  | 5.39 ± 0.04 <sup>a</sup>   | 4.49 ± 0.13 <sup>b</sup>   |   |
| 6     | 2 - 甲基丁醇                            | 0.63 ± 0.02 <sup>c</sup>  | 0.99 ± 0.01 <sup>a</sup>   | 0.59 ± 0.01 <sup>c</sup>  | 0.94 ± 0.04 <sup>ab</sup>  | 0.91 ± 0.05 <sup>b</sup>   |   |
| 7/8   | 3 - 甲基 - 3 - 丁烯 - 1 - 醇<br>(单体/二聚体) | 2.09 ± 0.08 <sup>d</sup>  | 3.90 ± 0.01 <sup>b</sup>   | 1.99 ± 0.05 <sup>d</sup>  | 4.78 ± 0.07 <sup>a</sup>   | 3.14 ± 0.07 <sup>c</sup>   |   |
| 9/10  | 1 - 戊醇(单体/二聚体)                      | 1.24 ± 0.03 <sup>c</sup>  | 4.05 ± 0.32 <sup>c</sup>   | 2.77 ± 0.08 <sup>d</sup>  | 6.51 ± 0.12 <sup>b</sup>   | 11.03 ± 0.05 <sup>a</sup>  |   |
| 11/12 | 正己醇(单体/二聚体)                         | 2.27 ± 0.05 <sup>d</sup>  | 6.92 ± 0.48 <sup>c</sup>   | 7.38 ± 0.20 <sup>c</sup>  | 13.69 ± 0.29 <sup>b</sup>  | 18.91 ± 0.37 <sup>a</sup>  |   |
|       | 醇类合计                                | 27.22 ± 0.18 <sup>e</sup> | 36.42 ± 1.06 <sup>c</sup>  | 32.94 ± 0.58 <sup>d</sup> | 50.48 ± 0.45 <sup>b</sup>  | 56.03 ± 0.07 <sup>a</sup>  |   |
| 13    | 丙酮                                  | 7.27 ± 0.21 <sup>c</sup>  | 9.73 ± 0.17 <sup>a</sup>   | 7.65 ± 0.19 <sup>b</sup>  | 5.57 ± 0.19 <sup>d</sup>   | 9.76 ± 0.16 <sup>a</sup>   |   |
| 14/15 | 2 - 丁酮(单体/二聚体)                      | 8.85 ± 1.06 <sup>d</sup>  | 13.46 ± 0.48 <sup>b</sup>  | 11.59 ± 0.17 <sup>c</sup> | 10.86 ± 0.27 <sup>c</sup>  | 16.04 ± 0.43 <sup>a</sup>  |   |
| 16    | 2 - 庚酮                              | 0.09 ± 0.00 <sup>d</sup>  | 0.13 ± 0.00 <sup>c</sup>   | 0.13 ± 0.01 <sup>c</sup>  | 0.17 ± 0.01 <sup>b</sup>   | 0.25 ± 0.01 <sup>a</sup>   |   |
|       | 酮类合计                                | 16.20 ± 1.07 <sup>d</sup> | 23.32 ± 0.65 <sup>b</sup>  | 19.37 ± 0.36 <sup>c</sup> | 16.59 ± 0.43 <sup>d</sup>  | 26.05 ± 0.52 <sup>a</sup>  |   |
| 17/18 | 戊醛(单体/二聚体)                          | 0.56 ± 0.05 <sup>d</sup>  | 1.31 ± 0.06 <sup>b</sup>   | 0.74 ± 0.01 <sup>c</sup>  | 0.73 ± 0.03 <sup>c</sup>   | 2.93 ± 0.13 <sup>a</sup>   |   |
| 19/20 | 己醛(单体/二聚体)                          | 1.76 ± 0.07 <sup>c</sup>  | 9.54 ± 0.87 <sup>b</sup>   | 3.91 ± 0.06 <sup>d</sup>  | 5.81 ± 0.27 <sup>c</sup>   | 16.45 ± 0.23 <sup>a</sup>  |   |
| 21    | 庚醛                                  | 0.10 ± 0.02 <sup>b</sup>  | 0.11 ± 0.01 <sup>b</sup>   | 0.08 ± 0.01 <sup>b</sup>  | 0.08 ± 0.00 <sup>b</sup>   | 0.25 ± 0.02 <sup>a</sup>   |   |
| 22    | 壬醛                                  | 0.45 ± 0.00 <sup>b</sup>  | 0.43 ± 0.02 <sup>b</sup>   | 0.44 ± 0.05 <sup>b</sup>  | 0.44 ± 0.03 <sup>b</sup>   | 0.53 ± 0.02 <sup>a</sup>   |   |
| 23    | 苯甲醛                                 | 0.23 ± 0.01 <sup>a</sup>  | 0.20 ± 0.00 <sup>b</sup>   | 0.20 ± 0.01 <sup>b</sup>  | 0.19 ± 0.02 <sup>b</sup>   | 0.20 ± 0.01 <sup>b</sup>   |   |
|       | 醛类合计                                | 3.10 ± 0.14 <sup>e</sup>  | 11.58 ± 0.90 <sup>b</sup>  | 5.38 ± 0.07 <sup>d</sup>  | 7.26 ± 0.30 <sup>c</sup>   | 20.36 ± 0.38 <sup>a</sup>  |   |
| 24/25 | 乙酸乙酯(单体/二聚体)                        | 1.03 ± 0.03 <sup>c</sup>  | 3.13 ± 0.10 <sup>a</sup>   | 0.81 ± 0.02 <sup>d</sup>  | 1.81 ± 0.12 <sup>b</sup>   | 0.90 ± 0.03 <sup>d</sup>   |   |
| 26    | 乙酸丙酯                                | 0.13 ± 0.01 <sup>b</sup>  | 0.11 ± 0.00 <sup>c</sup>   | 0.05 ± 0.00 <sup>c</sup>  | 0.06 ± 0.01 <sup>d</sup>   | 0.18 ± 0.01 <sup>a</sup>   |   |
| 27    | 乙酸丁酯                                | 0.17 ± 0.01 <sup>b</sup>  | 0.09 ± 0.01 <sup>c</sup>   | 0.06 ± 0.01 <sup>d</sup>  | 0.15 ± 0.01 <sup>b</sup>   | 0.20 ± 0.02 <sup>a</sup>   |   |
| 28    | 苯甲酸甲酯                               | 0.44 ± 0.04 <sup>a</sup>  | 0.42 ± 0.01 <sup>a</sup>   | 0.43 ± 0.01 <sup>a</sup>  | 0.44 ± 0.03 <sup>a</sup>   | 0.41 ± 0.02 <sup>a</sup>   |   |
|       | 酯类合计                                | 1.77 ± 0.06 <sup>c</sup>  | 3.75 ± 0.08 <sup>a</sup>   | 1.34 ± 0.02 <sup>d</sup>  | 2.46 ± 0.09 <sup>b</sup>   | 1.69 ± 0.04 <sup>c</sup>   |   |
|       | 未鉴定化合物(共 45 种)                      | 19.49 ± 0.61 <sup>c</sup> | 30.20 ± 0.52 <sup>b</sup>  | 23.55 ± 0.42 <sup>d</sup> | 28.90 ± 0.62 <sup>c</sup>  | 34.54 ± 0.61 <sup>a</sup>  |   |
|       | 总计                                  | 67.78 ± 1.39 <sup>d</sup> | 105.27 ± 2.76 <sup>b</sup> | 82.58 ± 0.69 <sup>c</sup> | 105.69 ± 1.56 <sup>b</sup> | 138.67 ± 1.59 <sup>a</sup> |   |

注:同行不同小写字母上标表示差异显著。

### 2.1.3 核桃挥发性风味物质的主成分分析(PCA)

以鉴定出的 19 种挥发性风味物质离子峰体积强度数据为基础进行 PCA,取特征值大于 1 的前 4 个主成分,其方差贡献率见表 2。

由表 2 可知,PC1 ~ PC4 方差贡献率分别为 49.41%、20.33%、13.40% 和 9.86%,4 个主成分累积方差贡献率达到 92.99%,能够反映样品的绝大部分信息。

表2 核桃挥发性风味物质评价因子特征值和方差贡献率

| 主成分 | 特征值     | 方差贡献率/% | 累积方差贡献率/% |
|-----|---------|---------|-----------|
| 1   | 9.387 6 | 49.41   | 49.41     |
| 2   | 3.861 8 | 20.33   | 69.74     |
| 3   | 2.545 0 | 13.40   | 83.13     |
| 4   | 1.873 2 | 9.86    | 92.99     |

前4个主成分初始因子载荷和特征向量见表3。由表3可以看出:除3-甲基-3-丁烯-1-醇、苯甲醛、乙酸乙酯和苯甲酸甲酯外,其余15种风味物质均在PC1上有较高载荷(一般认为因子载荷

绝对值大于0.5表明该变量对提取的主成分有较大贡献,下同),尤其是己醛、戊醛、庚醛、1-戊醇和2-庚酮等物质,在PC1上有较高载荷;3-甲基-3-丁烯-1-醇、2-甲基丙醇和苯甲醛在PC2上有较高载荷;1-丙醇、丙酮和乙酸丁酯在PC3上有较高载荷;乙酸乙酯在PC4上有较高载荷。上述物质是区分5种不同核桃的关键挥发性风味物质,尤其是在PC1上贡献较大的己醛、戊醛和庚醛等醛类物质是鉴别核桃品种的最主要挥发性成分,醇类和酮类因在5种核桃挥发性成分中相对含量均较高,可作为鉴别的次要成分。

表3 核桃挥发性风味物质因子载荷和特征向量

| 编号  | 变量            | 初始因子载荷   |          |          |          | 主成分特征向量  |          |          |          |
|-----|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|     |               | PC1      | PC2      | PC3      | PC4      | PC1      | PC2      | PC3      | PC4      |
| X1  | 乙醇            | -0.653 2 | 0.562 4  | -0.094 7 | -0.478 5 | -0.213 2 | 0.286 2  | -0.059 4 | -0.349 6 |
| X2  | 1-丙醇          | 0.531 2  | -0.095 6 | 0.830 0  | 0.060 6  | 0.173 4  | -0.048 6 | 0.520 3  | 0.044 3  |
| X3  | 2-甲基丙醇        | 0.526 9  | 0.738 3  | 0.375 5  | 0.167 8  | 0.172 0  | 0.375 7  | 0.235 4  | 0.122 6  |
| X4  | 2-甲基丁醇        | 0.639 4  | 0.636 1  | -0.034 4 | 0.416 4  | 0.208 7  | 0.323 7  | -0.021 6 | 0.304 2  |
| X5  | 3-甲基-3-丁烯-1-醇 | 0.357 2  | 0.868 4  | 0.207 2  | 0.250 4  | 0.116 6  | 0.441 9  | 0.129 9  | 0.182 9  |
| X6  | 1-戊醇          | 0.949 4  | 0.172 1  | 0.095 7  | -0.219 8 | 0.309 9  | 0.087 6  | 0.060 0  | -0.160 6 |
| X7  | 正己醇           | 0.863 7  | 0.278 1  | 0.129 0  | -0.381 8 | 0.281 9  | 0.141 5  | 0.080 9  | -0.279 0 |
| X8  | 丙酮            | 0.531 2  | -0.328 2 | -0.705 9 | 0.294 8  | 0.173 4  | -0.167 0 | -0.442 5 | 0.215 4  |
| X9  | 2-丁酮          | 0.845 0  | 0.061 2  | -0.480 1 | -0.094 4 | 0.275 8  | 0.031 1  | -0.300 9 | -0.069 0 |
| X10 | 2-庚酮          | 0.920 3  | 0.116 1  | -0.009 5 | -0.354 1 | 0.300 4  | 0.059 1  | -0.006 0 | -0.258 8 |
| X11 | 戊醛            | 0.949 5  | -0.200 4 | -0.197 7 | -0.035 8 | 0.309 9  | -0.102 0 | -0.123 9 | -0.026 1 |
| X12 | 己醛            | 0.955 5  | 0.043 5  | -0.264 2 | 0.023 4  | 0.311 9  | 0.022 1  | -0.165 6 | 0.017 1  |
| X13 | 庚醛            | 0.907 7  | -0.389 1 | -0.040 7 | -0.046 6 | 0.296 3  | -0.198 0 | -0.025 5 | -0.034 1 |
| X14 | 壬醛            | 0.753 6  | -0.363 2 | 0.073 2  | -0.271 5 | 0.246 0  | -0.184 8 | 0.045 9  | -0.198 4 |
| X15 | 苯甲醛           | -0.365 9 | -0.714 2 | 0.197 7  | 0.427 9  | -0.119 4 | -0.363 4 | 0.123 9  | 0.312 6  |
| X16 | 乙酸乙酯          | -0.016 8 | 0.640 7  | -0.363 9 | 0.670 6  | -0.005 5 | 0.326 0  | -0.228 1 | 0.490 0  |
| X17 | 乙酸丙酯          | 0.703 0  | -0.533 1 | 0.051 5  | 0.437 3  | 0.229 5  | -0.271 3 | 0.032 3  | 0.319 5  |
| X18 | 乙酸丁酯          | 0.624 4  | -0.264 1 | 0.690 6  | 0.232 7  | 0.203 8  | -0.134 4 | 0.432 9  | 0.170 0  |
| X19 | 苯甲酸甲酯         | -0.386 5 | 0.027 9  | 0.374 7  | 0.071 6  | -0.126 2 | 0.014 2  | 0.234 9  | 0.052 3  |

将表3中的19种风味物质原始数据经标准化后用X1~X19来表示,经PCA建立核桃挥发性风味物质

信息模型,计算前4个主成分的得分值,分别用F1、F2、F3和F4表示,F为综合得分,结果见表4。

表4 不同品种核桃挥发性风味物质综合得分

| 样品 | F1                  | F2                  | F3                  | F4                  | F                   | F排序 |
|----|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----|
| W  | -0.802 4 ± 0.045 4c | -1.236 9 ± 0.140 7e | 0.881 1 ± 0.229 7a  | 0.778 9 ± 0.103 3b  | -0.487 2 ± 0.045 7d | 4   |
| LL | -0.008 7 ± 0.033 9b | 0.667 8 ± 0.143 6b  | -1.248 1 ± 0.218 2c | 1.302 7 ± 0.042 6a  | 0.099 7 ± 0.047 6c  | 3   |
| XX | -0.920 4 ± 0.126 9c | -0.240 4 ± 0.159 3c | -0.840 3 ± 0.125 7c | -1.413 9 ± 0.189 6d | -0.812 4 ± 0.028 2e | 5   |
| DP | -0.037 7 ± 0.203 2b | 1.463 1 ± 0.169 0a  | 1.200 7 ± 0.364 7a  | -0.310 4 ± 0.339 4c | 0.439 8 ± 0.077 3b  | 2   |
| M  | 1.769 1 ± 0.079 1a  | -0.653 6 ± 0.058 7d | 0.006 6 ± 0.166 8b  | -0.357 4 ± 0.215 1c | 0.760 1 ± 0.073 0a  | 1   |

注:同列不同小写字母表示差异显著。

由表4可知,F1、F2、F3和F4得分最高的分别为M、DP、DP/W和LL,综合得分F最高的为M,其次为DP,最低的为XX。说明M和DP风味物质较为丰富。

以PC1 ∩ PC2和PC3 ∩ PC4绘制主成分得分图,结果见图1。

由于共提取了4个主成分,数据未能绘制于同一图中,其95%置信区间不能直观体现在图中。但

从图 1 可以看出,通过挥发性风味物质对 5 种核桃的分类明显优于采用表型数据进行的分类,PC1 ∩ PC2 和 PC3 ∩ PC4 中 5 种核桃均能较为清晰地分离。根据 PC1 ∩ PC2 图中各样本的间距,大致可以将其分为 3 类,其中:M 风味与其他 4 种核桃差异较

为显著,在图中间距较远;DP 和 LL 风味较为接近;W 和 XX 风味较为接近。根据 PC3 ∩ PC4 图中各样本的间距,LL 风味与其他 4 种核桃差异较为显著。采用 GC - IMS 检测技术结合 PCA 在鉴定核桃品种上具有较强的应用潜力,值得深入研究。

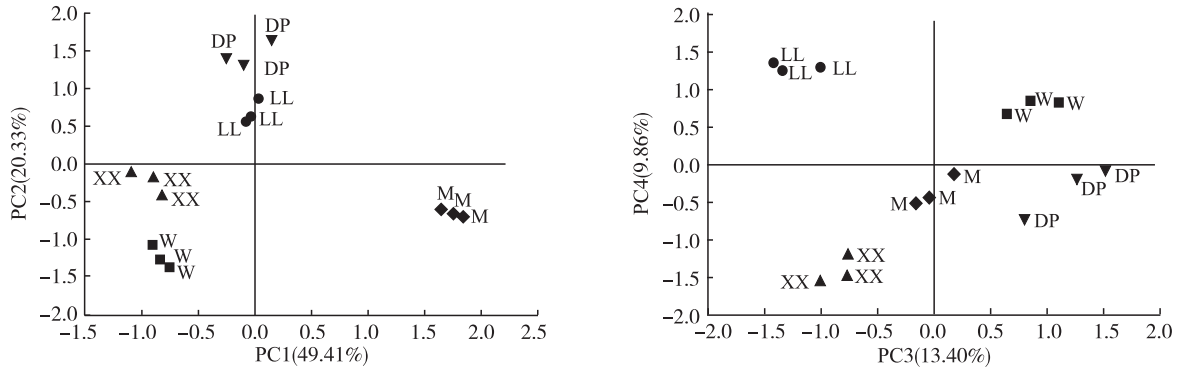
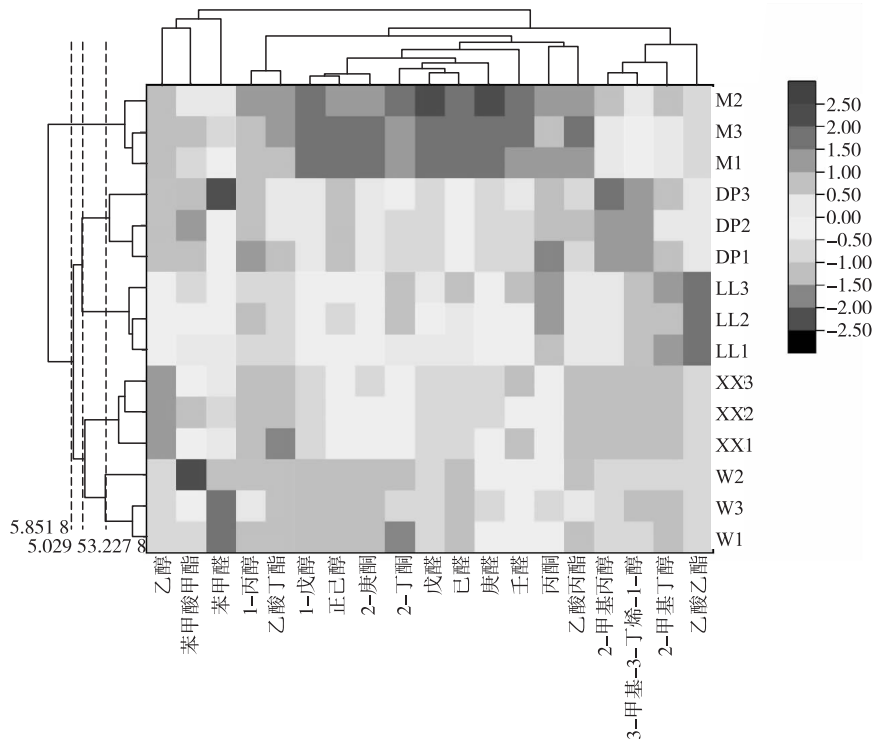


图 1 核桃挥发性风味物质的主成分因子得分图

2.1.4 核桃挥发性风味物质的系统聚类分析

采用系统聚类分析方法并结合热图进一步探索不同品种核桃挥发性风味物质的差异,核桃挥发性风味物质聚类热图如图 2 所示。热图可直观展示鉴

定出的 19 种化合物在不同品种中的分布规律,图中颜色由绿到红表示物质相对含量由低到高,颜色越红代表含量越高,颜色越绿代表含量越低。



注:右侧图例从 0.00 往上红色越来越深,从 0.00 往下绿色越来越深。下同

图 2 核桃挥发性风味物质聚类热图

从图 2 可以看出,红色大部分集中在 M,说明 M 风味物质明显高于其他 4 种核桃,这与前述相对含量分析结果一致。戊醛、己醛、庚醛、壬醛、1 - 戊醇、正己醇和 2 - 庚酮在 M 中均有较高分布;2 - 甲基丙醇、3 - 甲基 - 3 - 丁烯 - 1 - 醇和 1 - 丙醇在 DP 中分布较高;乙酸乙酯、2 - 甲基丁醇和丙酮在 LL

中分布较高;乙醇在 XX 中分布较高;苯甲醛在 W 中分布较高。

通过层次聚类,在欧氏距离 3.227 8 ~ 5.029 5 上可将 5 种不同的核桃完整分类,说明采用 GC - IMS 结合聚类分析方法能够鉴别不同品种的核桃。在欧氏距离 5.029 5 ~ 5.851 8 上可将核桃分为 3

类,其中M为单独一类,DP和LL为一类,XX和W为一类。在欧氏距离大于5.8518上,可将核桃分为2类,M为一类,其他4种核桃为一类。再次说明M风味较为突出和独特。

## 2.2 电子鼻检测核桃挥发性风味物质

### 2.2.1 核桃风味雷达图与传感器贡献率分析

SPME-GC-MS和GC-IMS等技术虽然可定性和定量获取食品挥发性风味物质信息,但很难从宏观上把握食品的整体风味<sup>[22]</sup>,因此通常采用电子鼻技术与之互补。采用电子鼻传感器73~75s数据绘制核桃风味雷达图,同时应用PCA对各传感器贡献进行分析,核桃风味雷达图与传感器贡献率如图3所示。

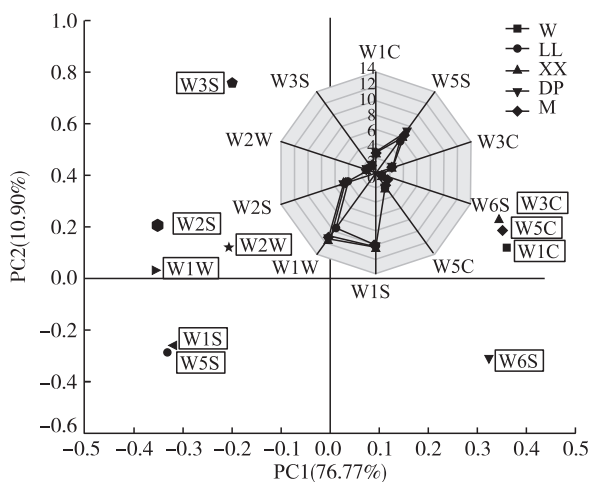


图3 核桃风味雷达图与传感器贡献率

从图3可以看出,5种核桃风味雷达图整体较为相似,挥发性成分在W5S、W1S、W1W和W2S4个传感器上有较高响应值。其中W1W传感器对应的硫化物和W5S传感器对应的氮氧化物在GC-IMS中均未鉴定出;W2S传感器对应的醇类、醛酮类物质含量较高与GC-IMS检测结果吻合;W1S对应的甲基类因在食品组分中广泛存在,难以具体判断其来源。

传感器PCA共提取2个主成分,其中PC1方差贡献率为76.77%,PC2方差贡献率为10.99%,2个主成分累积方差贡献率为87.76%,可以反映样品绝大部分信息。

从图3可以看出,W3C、W5C、W1C和W6S在PC1上贡献较大,W3C、W5C、W1C反映了样品最主要的芳香成分有较大差异;W3S在PC2上贡献较大。需要指出的是,传感器的PCA主要提取的是各样品在不同传感器上的信号差异,在雷达图中某一传感器上响应值较高并不一定代表该传感器在区分样品风味时能起到主要作用,反之亦然,在PCA中

某一传感器贡献率较大并不能说明该传感器敏感的成分含量高。一般来说传感器PCA中越接近中心点(0,0)的传感器对于区分样品的作用越小,离中心点越远对于区分样品作用越大。

### 2.2.2 核桃风味物质的主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA)

电子鼻数据的分析过程中,传感器PCA和样品PCA算法相同,只不过前者是针对传感器的分析,主要用于判断传感器对于区分样品的贡献程度,后者是针对样品的分析,用于具体区分样品。LDA算法利用模型每组的信息,兼顾了组内分布和组间距离,收集了所有传感器的信息并尽力提高组间的差异,而PCA不考虑组间差异,尽可能使每个数据点进行最大化的区分<sup>[23]</sup>。核桃风味物质PCA和LDA如图4所示。

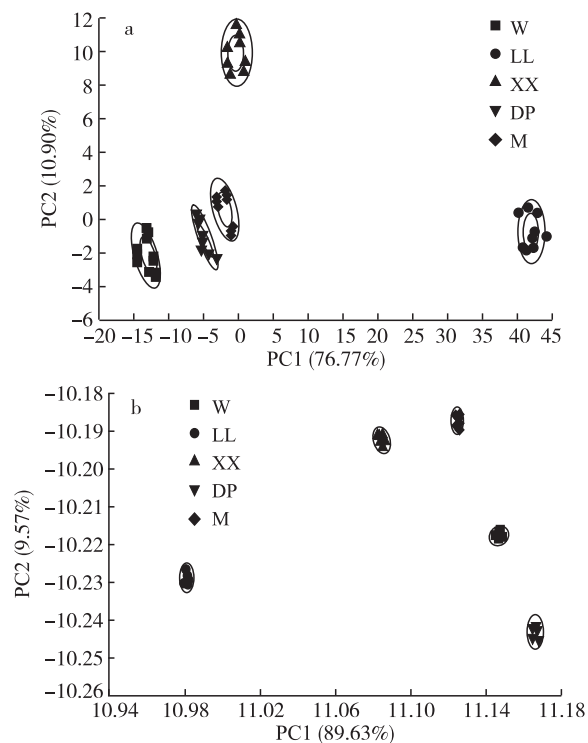


图4 核桃风味物质PCA(a)和LDA(b)

从图4可以看出,PCA和LDA均能有效区分不同品种的核桃,LDA由于考虑了组间差距,对于核桃品种的区分相较PCA更为明显。两种分析方法中LL均与其他4种核桃有较大差别。图4a中除LL外,XX亦可得到有效区分,W、DP和M间距较近,如果同种核桃采集样品相互间区别较大有可能采用PCA不能完全区分这3种核桃,此时可采用LDA进行补充。

### 2.2.3 核桃风味物质的系统聚类分析

采用系统聚类分析法对电子鼻传感器73~75s数据进行聚类分析并绘制聚类热图,以与前述

PCA、LDA 结果相互印证。核桃电子鼻聚类热图如图 5 所示。

从图 5 可以看出,10 个传感器分为两类,其中 W3C、W5C、W1C 和 W6S 分为一类,对核桃品种区分有较大贡献,其他传感器归为一类(贡献较小),

分析结果与传感器的 PCA 一致。在欧氏距离大于 2.671 1 可将 5 种核桃分为 3 类,其中 LL 和 XX 各为一类,但 DP、M 和 W 部分混杂在一起,无法有效区分,此结果证实了之前样品 PCA 结果的判断。

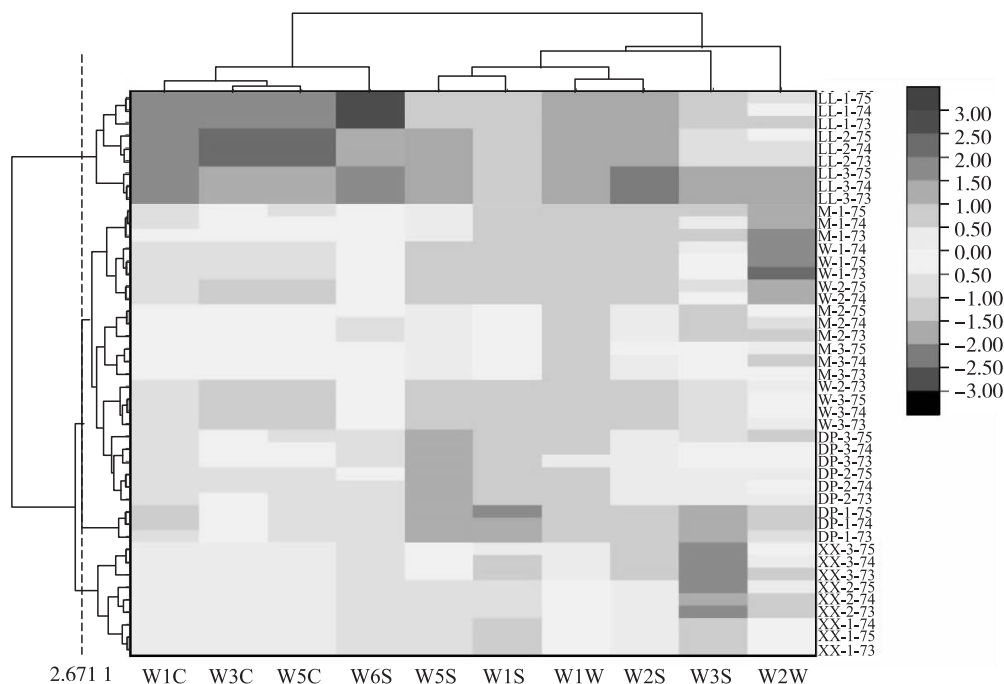


图 5 核桃电子鼻聚类热图

### 3 结论

(1) 采用 GC-IMS 分析了 5 种核桃的挥发性风味物质,共分离出 73 种物质,通过数据库比对鉴定出 19 种(单体和二聚体合并计算),分别为醇类(7 种)、酮类(3 种)、醛类(5 种)和酯类(4 种)。5 种核桃中绵核桃挥发性成分相对含量最高,其次是绿岭/大泡核桃、新新 2 号核桃和温 185 核桃。鉴定出的 4 类挥发性成分,醇类含量最高,其次是酮类、醛类和酯类。通过对比 5 种核桃的气相离子迁移谱图,结合 19 种鉴定出的风味物质的 PCA 和聚类分析结果,发现苯甲醛可作为温 185 核桃的特征挥发物质,乙酸乙酯可作为绿岭核桃的特征挥发物质,乙醇可作为新新 2 号核桃的特征挥发物质,2-甲基丙醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇和 1-丙醇可作为大泡核桃的特征挥发物质,戊醛、己醛、庚醛、壬醛、1-戊醇、正己醇和 2-庚酮可作为绵核桃的特征挥发物质。通过挥发性风味物质的 PCA 和聚类分析能够对核桃品种进行区分鉴别,其中聚类分析法较为直观。

(2) 采用电子鼻技术对核桃整体风味进行了分析,核桃挥发性成分的 PCA 和 LDA 均能准确区分 5 种不同的核桃,其中 LDA 区分效果优于 PCA。系统

聚类分析相对于传感器的 PCA 能够更直观筛选出贡献率较大的传感器,但其对于样品的区分效果不如 LDA。

(3) 对于区分不同的核桃品种,电子鼻检测技术结合 LDA 具有快速、简便和准确的特点,优于 GC-IMS 法。对于具体挥发性风味物质的定性和定量检测,GC-IMS 技术更为详尽,且结合系统聚类分析法亦可准确区分核桃品种。实际操作中可将 GC-IMS 技术和电子鼻技术相结合,应用于核桃品种的区分和挥发性风味物质的分析。

### 参考文献:

- [1] 朱庆珍,随新平,王羽桐,等. 焙烤对核桃乳关键性香气成分的影响分析[J]. 精细化工, 2020, 37(12): 2562-2570.
- [2] 苏彦苹,赵爽,李惠,等. 26 份不同基因型新疆核桃脂肪酸变异及关联分析[J]. 中国食品学报, 2018, 18(12): 261-269.
- [3] 周拥军,邵海燕,房祥军,等. SPME-GC-MS 分离鉴定山核桃的挥发性风味物质[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(6): 115-119.
- [4] 巩芳娥,虎云青,任志勇,等. 电子鼻对陇南核桃主栽品种风味物质的研究[J]. 中国林副特产, 2020(5): 1-6.
- [5] 徐效圣,傅力,李建飞,等. 鲜核桃营养成分分析及风味



- 物质 GC - MS 研究 [J]. 食品工业, 2012, 33 (11): 188 - 190.
- [6] 何扬波, 李咏富, 钟定江, 等. 电子鼻和气相离子迁移谱技术比较瓮臭味及正常红酸汤的风味差异 [J]. 食品工业科技, 2020, 41 (14): 216 - 221, 227.
- [7] WANG X, YANG S, HE J, et al. A green triple - locked strategy based on volatile - compound imaging, chemometrics, and markers to discriminate winter honey and sapium honey using headspace gas chromatography - ion mobility spectrometry [J]. Food Res Int, 2019, 119: 960 - 967.
- [8] 徐晓琳. 加工工艺及储藏因素对风味核桃氧化及风味的影响 [D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
- [9] 姚磊. 花生油特征香气成分和营养物质组成的研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2016.
- [10] 方昭西. 加工及储存条件对亚麻油关键性风味物质及氧化稳定性影响的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [11] 张文刚, 张垚, 杨希娟, 等. 不同品种青稞炒制后挥发性风味物质 GC - MS 分析 [J]. 食品科学, 2019, 40 (8): 192 - 201.
- [12] 李翠翠, 侯利霞, 汪学德, 等. 炒籽温度及初始水分含量对葵花籽酱挥发性风味成分的影响 [J]. 食品科学, 2020, 41 (14): 278 - 285.
- [13] 黄宁. 鲜核桃风味物质组分与变化规律研究 [D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2020.
- [14] 王文艳, 刘凌, 吴娜, 等. 板栗及其膨化制品的挥发性香气成分分析 [J]. 食品与发酵工业, 2012, 38 (5): 197 - 205.
- [15] 于文龙, 郝楠, 吴凯晋, 等. HS - SPME - GC - MS - O 联用分析不同加工工艺亚麻籽油特征香气成分 [J]. 食品科学, 2019, 40 (18): 266 - 272.
- [16] 白洁, 蒋华彬, 陶国琴, 等. 基于 SPME - GC - MS 和 PCA 分析气流膨化处理对马铃薯方便粥香气成分的影响 [J]. 食品科学, 2020, 41 (14): 217 - 224.
- [17] 卢静茹, 林向阳, 张如, 等. HS - SPME - GC - MS 联用分析美国巴旦木香气成分 [J]. 食品科学, 2015, 36 (2): 120 - 125.
- [18] 孙莹, 苗榕芯, 江连洲. 电子鼻结合气相色谱 - 质谱联用技术分析贮存条件对马铃薯面包挥发性成分的影响 [J]. 食品科学, 2019, 40 (2): 222 - 228.
- [19] 马琦, 伯继芳, 冯莉, 等. GC - MS 结合电子鼻分析干燥方式对杏鲍菇挥发性风味成分的影响 [J]. 食品科学, 2019, 40 (14): 276 - 282.
- [20] YE Z, WEI F, CHU F, et al. Improvement of the flavor and oxidative stability of walnut oil by microwave pretreatment [J]. J Am Oil Chem Soc, 2016, 93 (11): 1563 - 1572.
- [21] FISCHER M, WOHLFAHRT S, VARGA J, et al. Evolution of volatile flavor compounds during roasting of nut seeds by thermogravimetry coupled to fast - cycling optical heating gas chromatography - mass spectrometry with electron and photoionization [J]. Food Anal Method, 2016, 10 (1): 1 - 14.
- [22] 贾潜, 程超, 田成, 等. 不同处理对糟姜风味成分的影响及风味保真比较 [J]. 食品科学, 2020, 41 (24): 172 - 178.
- [23] MAJCHRZAK T, WOJNOWSKI W, DYMERSKI T, et al. Electronic noses in classification and quality control of edible oils: a review [J]. Food Chem, 2018, 246: 192 - 201.
- .....
- (上接第 98 页)
- [6] HE K. Fish, long - chain *omega* - 3 polyunsaturated fatty acids and prevention of cardiovascular disease—eat fish or take fish oil supplement [J]. Progress Cardio Dis, 2009, 52 (2): 95 - 114.
- [7] RUBIO - RODRIGUEZ N, BELTRAN S, JAIME I, et al. Production of *omega* - 3 polyunsaturated fatty acid concentrates: a review [J]. Innov Food Sci Emerg Technol, 2010, 11 (1): 1 - 12.
- [8] SÉVERAC E, GALY O, TURON F, et al. Continuous lipase - catalyzed production of esters from crude high - oleic sunflower oil [J]. Bioresour Technol, 2011, 102 (8): 4954 - 4961.
- [9] 何娜, 涂宗财, 王凡, 等. 鲢鱼鱼油不饱和脂肪酸乙酯化工艺优化 [J]. 食品与发酵工业, 2016, 42 (6): 131 - 134.
- [10] 刘润哲, 彭桦, 梅连平, 等. 脂肪酸乙酯的制备与纯化 [J]. 粮食与食品工业, 2010, 17 (5): 22 - 25.
- [11] 郑永军, 王振, 王云龙, 等. 氢氧化钠催化紫苏油酯交换制备脂肪酸乙酯 [J]. 食品研究与开发, 2019, 40 (20): 65 - 69.