

doi:10.12301/spxb202200618

文章编号:2095-6002(2023)04-0126-09

引用格式:贾懿敏,袁彬宏,余沛,等.基于GC-O-MS及感官评价分析脱皮核桃仁关键风味物质[J].食品科学技术学报,2023,41(4):126-134.

JIA Yimin, YUAN Binhong, YU Pei, et al. Analysis of key flavor compounds in peeled walnut kernel based on GC-O-MS and sensory evaluation[J]. Journal of Food Science and Technology, 2023, 41(4):126-134.

基于GC-O-MS及感官评价分析脱皮核桃仁关键风味物质

贾懿敏¹, 袁彬宏¹, 余沛², 万楚筠², 胥伟^{1,*}, 周琦^{1,2,*}

(1. 武汉轻工大学 食品科学与工程学院, 湖北 武汉 430023;
2. 中国农业科学院 油料作物研究所, 湖北 武汉 430062)

摘要: 脱皮核桃仁因其食用便捷、风味优良深受消费者喜爱,其中风味是评价核桃品质的重要指标。为研究脱皮核桃仁的关键风味物质,选取3个品种核桃原料(清香、温185、大泡)分别进行脱皮和低温烘烤,采用九点标度法进行感官评价,并通过气相色谱-嗅闻-质谱法分析脱皮核桃仁的挥发性风味物质。研究结果表明:脱皮核桃仁整体感官上呈现脂味、甜味和奶香味,且苦味低;采用顶空固相微萃取在3个品种脱皮核桃仁中共检测出25种挥发性风味化合物,包括醛类6种、酮类2种、醇类9种、酯类2种、烃类4种、呋喃类1种和醚类1种。进一步采用溶剂辅助风味蒸发结合嗅闻技术明确了其中的9种关键致香成分,包括己醛、辛醛、壬醛、糠醛、苯甲醛、1-己醇、1-戊醇、2,3-丁二醇和2-庚醇,这些成分使核桃呈现生青味、脂香、焦香味和甜味;将9种致香成分与感官属性进行相关性分析,发现壬醛、己醛、2-庚醇、2,3-丁二醇和1-戊醇是导致不同品种核桃仁感官差异的关键物质。研究结果旨在为核桃仁风味品质的提升和脱皮核桃仁休闲食品的研发提供理论指导。

关键词: 脱皮核桃仁;定量描述分析;挥发性风味成分;气相色谱-嗅闻-质谱;偏最小二乘回归分析法

中图分类号: TS255.6

文献标志码: A

核桃(*Juglans regia* L.)属于胡桃科胡桃属。截至2020年底,中国核桃产量达110万t,占世界核桃总产量33%,位居世界第一^[1]。核桃具有丰富的营养价值^[2],目前,我国坚果休闲食品市场发展迅猛。脱皮核桃仁因食用便捷、风味优良深受消费者喜爱。

因此,明确脱皮核桃仁的关键风味物质,对于核桃乃至坚果休闲食品加工产业的高质量发展具有重要意义。

国内外关于核桃仁挥发性风味的研究多集中于品种、工艺对其风味的影响,而对关键的挥发性风味

收稿日期:2022-06-09

基金项目:湖北省重点研发计划项目(2020BBA045);中国农业科学院科技创新工程资助项目(CAAS-ASTIP-2021-OCRI)。

Foundation: Key Research and Development Program of Hubei Province (2020BBA045); Science and Technology Innovation Project of Chinese Academy of Agricultural Sciences (CAAS-ASTIP-2021-OCRI).

第一作者:贾懿敏,女,硕士研究生,研究方向为食品风味化学。

*通信作者:胥伟,男,副教授,博士,主要从事食品蛋白质化学及应用方面的研究;
周琦,女,副研究员,博士,主要从事食品风味化学方面的研究。

物质鲜有报道。Lee 等^[3]采用顶空固相微萃取 (headspace solid phase microextraction, HS-SPME) 和气相色谱联用 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 技术测定了黑核桃中 34 种芳香化合物; 叶敏倩等^[4]和 Gong 等^[5]在不同工艺条件下山核桃仁的挥发性成分中发现杂环类成分对烤山核桃仁的风味具有显著影响, 醛类和烷烃类物质是山核桃气味化合物中的主要成分。但这些研究对于核桃中风味贡献的关键物质确证不足。传统 HS-SPME 的富集方法无法全面鉴定出核桃仁中的关键香气, 气相色谱-嗅闻-质谱法 (gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS) 是一种鉴定关键香气物质的有效方法, 结合溶剂辅助风味蒸发 (solvent assisted flavor evaporation, SAFE) 在低温下从复杂基质里全面提取挥发性成分, 是明确核桃仁关键风味物质行之有效的方法^[6-8]。

云南是我国核桃主产大省, 主要优良品种有泡核桃等^[9]。新疆阿克苏的温 185 核桃是优质的核桃品种^[10]。陕西因优越的地理条件适宜清香等核桃品种种植^[11]。本研究以这 3 个地区代表核桃 (大泡、温 185、清香) 为研究对象, 采用 HS-SPME 和 SAFE 结合 GC-O-MS 技术对脱皮核桃仁挥发性风味物质进行分析, 并通过定量描述分析和偏最小二乘回归分析法 (partial least squares regression, PLSR) 建立挥发性风味物质与感官属性的关系, 明确脱皮核桃仁的关键风味物质, 以期对以天然风味为导向的核桃食品的研发提供理论基础和新思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

清香、温 185、大泡核桃分别来自陕西省宜君县 (纬度 35.40°, 经度 109.12°)、新疆维吾尔自治区阿克苏地区温宿县 (纬度 41.28°, 经度 80.24°) 和云南漾濞彝族自治县 (纬度 25.67°, 经度 99.96°) 核桃种植基地, 每批采收 5 次, 共 10 kg, 2021 年 8 月采收后于 5 个工作日内运回实验室, 放置于干燥阴凉处保存。温 185、清香、大泡核桃原料水质量分数分别为 3.6%、3.9%、4.0%, 粗脂肪质量分数分别为 62.5%、59.4%、64.0%, 粗蛋白质量分数分别为 15.0%、15.1%、16.5%。二氯甲烷, 色谱纯, 德国 Merck KGaA 公司; 无水碳酸

钠, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 正构烷烃 C₇ ~ C₄₀, 上海安谱科学仪器有限公司; 2-甲基-3-庚酮、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、糠醛、苯甲醛、6-甲基-5-庚烯-2-酮、(E)-2-戊烯醇、异戊醇、1-戊醇、1-己醇、2,3-丁二醇、2-庚醇、γ-丁内酯、D-柠檬烯、苯乙烯、2-戊基呋喃标准品, 色谱级, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

HB2000 型核桃仁脱皮机, 山东诸城市华邦机械有限公司; DG9203A 型电热鼓风干燥箱, 上海森信实验仪器有限公司; 7890A-5975C 型气相色谱质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; DB-WAX 型毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 美国 J&W 公司; ODP2 型嗅闻检测仪, 德国 Gerstel 公司; 溶剂辅助风味蒸发装置, 德国 Glasblaserei 公司; TSJ1E0001 型分子涡轮泵, 英国爱德华公司; 手动固相微萃取进样器, 美国 Supelco 公司; DVB/CAR/PDMS 型聚二甲基硅氧烷萃取头 (50 μm/30 mm), 美国 Supelco 公司; DHJF-40002 型低温恒温搅拌反应浴锅, 郑州长城科工贸有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 脱皮核桃仁的制备

取剥壳后的核桃仁用 25 °C 纯水浸泡, 放入核桃仁脱皮机, 取出后的脱皮核桃仁 (水质量分数 20%) 使用电热鼓风干燥箱进行常压热风干燥, 温度设定为 75 °C, 提前预热至设定温度并保持 30 min, 参照 GB 5009.3—2016^[12] 中的直接干燥法测其水质量分数, 直至水质量分数降至 2%。

1.3.2 脱皮核桃仁感官品质分析

参照 GB/T 39625—2020^[13], 采用定量描述法对脱皮核桃仁的感官品质进行分析。12 位长期从事食品风味研究的感官评价员 (6 男 6 女, 年龄 20 ~ 40 岁) 组成感官评定小组, 结合脱皮核桃仁的感官特点及消费者用语习惯建立坚果感官描述词术语表 (表 1), 经过相应的培训及能力评估, 根据术语表中感官属性的定义对脱皮核桃仁样品进行定量描述分析。评价指标共 6 个 (烘焙香、奶香、脂味、哈喇味、甜味和苦味)。样品提供顺序为随机完全区组设计, 样品编号为 3 位随机编码, 标度类型为九点标度, 其中文语义见表 2。

1.3.3 脱皮核桃仁挥发性成分测定

1.3.3.1 HS-SPME 提取

脱皮核桃仁粉碎后过 10 目筛, 称取 2 g 于

表1 脱皮核桃仁描述词及定义

Tab. 1 Sensory descriptors and definitions of peeled walnut kernel

描述词	定义
烘焙香	焙烤食品特有的气味或风味。常由淀粉或其他成分在高温下产生的特定气味,是一种焦香、甜香、奶香等的复合味
奶香	一种类似于新鲜牛乳特征的特定气味
脂味	食品中常见的一种中性气味,通常特指动物脂肪的气味
哈喇味	一种与脂肪和油氧化相关的气味,反映食品的品质变化。食用油或者含油较多的食品因久存或高温变质而产生的哈人味道
甜味	由如蔗糖或阿斯巴甜等天然或人造物质的稀水溶液产生的一种基本味
苦味	由如奎宁、咖啡因等物质的稀水溶液产生的一种基本味

表2 九点标度对应的中文语义

Tab. 2 Corresponding semantics of nine points

标度	1	2	3	4	5	6	7	8	9
语义	非常弱	很弱	较弱	稍弱	中等	稍强	较强	很强	非常强

20 mL 顶空瓶中,加入 4 μL 质量浓度为 0.816 g/mL 内标物 2-甲基-3-庚酮。在 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅平衡 20 min,萃取头吸附 50 min,在 GC 进样口解析 5 min,每个样品重复 3 次。

色谱条件:DB-WAX 型毛细管柱;升温程序为 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$;载气(He)流速 1.5 mL/min,不分流,进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件:电子能量 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,溶剂延迟 4 min,全扫描采集模式,质量扫描范围 m/z 40~350。

1.3.3.2 SAFE 提取

称取磨粉脱皮核桃仁 50 g,加入 150 mL 二氯甲烷,在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下低温磁力搅拌 10 h 后,将混合相转移到 50 mL 离心管,5 000 r/min 离心 5 min,分液漏斗过滤得到萃取液。将萃取液倒入滴液漏斗内,蒸馏头夹层循环水温度为常温,水浴锅为 40 $^{\circ}\text{C}$,在冷阱和保温瓶内加入液氮,用分子涡轮泵使系统压力保持在 10^{-5} kPa,打开滴液漏斗的活塞进行低温富集。待收集完毕后,在溶有挥发性组分的二氯甲烷溶液

中加入过量无水 Na_2SO_4 除水,韦格柱除溶剂至 3 mL,氮吹浓缩至 200 μL ,密封置于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 下保存待测。

1.3.3.3 GC-O-MS 检测

嗅觉检测器:接口温度 230 $^{\circ}\text{C}$,MS 与嗅闻仪分配比率为 1:1,GC-O-MS 升温程序参照 1.3.3.1 节。

3 位评价员经培训后对样品进行嗅闻分析,记录嗅闻到气味的时间、气味特性及气味强度。

1.3.4 挥发性风味物质的定性和定量分析

定性分析:采用 NIST17 谱库检索,并结合保留指数(RI)进行定性^[14],筛选匹配度大于 80 的化合物。将 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$ 正构烷烃混合物单独进样,进样量 1 μL ,升温程序和 GC-MS 检测条件一致,RI 计算见式(1)。

$$RI = 100 \times \left[n + \frac{\lg t'(i) - \lg t'(n)}{\lg t'(n+1) - \lg t'(n)} \right] \quad (1)$$

式(1)中, n 为未知物流出前正构烷烃的碳原子数; $t'(n)$ 为具有 n 个碳原子的正构烷烃调整保留时间, min; $t'(n+1)$ 为具有 $n+1$ 个碳原子的正构烷烃调整保留时间, min; $t'(i)$ 为待测组分的调整保留时间, min。

定量分析:采用内标法进行定量^[15]。根据 2-甲基-3-庚酮的质量浓度、挥发性风味物质的色谱峰面积与 2-甲基-3-庚酮的色谱峰面积进行比较,按式(2)计算挥发性风味物质相对于 2-甲基-3-庚酮的质量比($\mu\text{g}/\text{kg}$)。

$$W = \frac{A}{A_i} \times \frac{m_i}{m} \quad (2)$$

式(2)中, A 表示待测挥发性化合物的峰面积; A_i 为预先加入的内标物峰面积; m 表示每次称取的样品质量, kg; m_i 为添加的内部标准品的质量, μg 。

1.4 数据处理

使用 SPSS 和 Origin 2021 进行数据处理及绘图,通过 XLSTAT 2019 进行 PLSR 分析,所有实验需测定 3 次取平均值。

2 结果与分析

2.1 脱皮核桃仁定量感官描述分析

采用定量感官描述分析对不同品种脱皮核桃仁进行挥发性风味感官分析,对于九点标度数据,利用非参数检验分析不同样品在烘焙香、奶香、脂味、哈喇味、甜味、苦味共 6 项感官属性上的差异,评价结果见表 3。结果表明:不同脱皮核桃仁在奶香、脂味

和甜味方面上有显著性差异($P < 0.05$)。对于有显著性差异的感官属性,采用中位数对比样品间的差异,温185核桃仁的奶香、脂味和甜味相对较强,清香和大泡核桃仁表现出一定的奶香和脂味,清香核桃仁的甜味相对较弱。

表3 不同品种脱皮核桃仁非参数检验分析

Tab. 3 Non-parametric test analysis of peeled walnut kernels of different varieties

描述词	标度			Kruskal-Wallis 检验统计量 H 值	P
	温185	清香	大泡		
烘焙香	6(3,8)	5(2,4)	5(3,6)	5.144	0.076
奶香	8(6,8)	5(4,7)	5(4,7)	7.107	0.029
脂味	6(6,7)	5(3,6)	5(4,6)	7.105	0.029
哈喇味	3(2,4)	3(1,4)	2(2,5)	0.094	0.954
甜味	5(4,6)	2(2,3)	4(2,4)	10.66	0.005
苦味	1(1,3)	1(1,2)	1(1,3)	0.355	0.837

括号中数值分别表示中位数 M (P25, P75)。 $P < 0.05$ 表示差异显著。

对不同品种脱皮核桃仁进行感官分析,见图1。温185、清香、大泡核桃仁在烘焙香、奶香、脂味、甜味和哈喇味方面表现出一定的感官差异。温185核桃仁在烘焙香、奶香、脂味和甜味的感官强度均高于清香和大泡;大泡核桃仁哈喇味的感官强度是3个品种中最高的;苦味在温185、清香和大泡核桃仁中的感官强度最弱且无差异。研究表明:3个品种脱皮核桃仁的整体香气是有明显区别的,温185主要呈现烘焙香、奶香、脂味和甜味,清香与大泡核桃仁在甜味、哈喇味和焙烤香中有差异,但均呈现哈喇味、脂味和苦味。

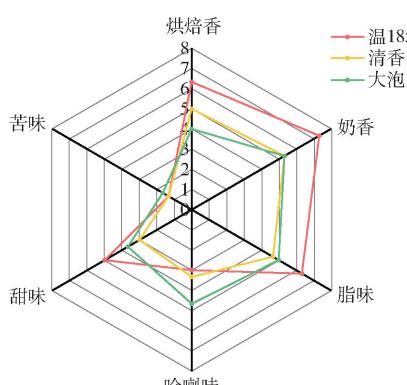


图1 不同品种脱皮核桃仁感官分析

Fig. 1 Sensory analysis of peeled walnut kernels of different varieties

2.2 脱皮核桃仁挥发性成分分析

脱皮核桃仁挥发性成分见表4。由表4可知,

在3种脱皮核桃仁样品中鉴定出25种气味化合物,主要分为醛类(6种)、酮类(2种)、醇类(9种)、酯类(2种)、烃类(4种)、呋喃类(1种)和醚类(1种)。其中,通过SAFE-GC-O 鉴定出有5种醛类和4种醇类是对核桃香气有贡献的物质。温185、清香和大泡核桃仁分别检出23、16、15种挥发性风味物质,总质量比分别为323.32、393.51、223.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

醛类化合物来源于热加工过程中亚油酸和亚麻酸的脂质氧化^[16],其含量高且阈值低,是核桃的主要呈香物质,此结果与Ojeda-Amador等^[17]、Mu等^[18]的一致。3个品种脱皮核桃仁中共有醛类化合物5种,分别是己醛、辛醛、壬醛、糠醛和苯甲醛,已有文献报道清香和大泡核桃仁中均检测到这些物质^[19]。不同品种核桃仁的己醛含量差异较大,在清香核桃仁中的质量比最高(75.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$),大泡核桃仁中的质量比最低(23.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。壬醛的质量比仅次于己醛,在温185核桃仁中质量比最高(30.51 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。生青味的己醛和脂味的壬醛是核桃中重要的香气特征物^[20]。苯甲醛在3个品种中均被检测出,焦香味的糠醛和生青味的辛醛在大泡核桃仁中的质量比最高。

酮类化合物是由糖类热降解形成的,具有特殊气味,但由于脱皮核桃仁是低温处理,温度达不到或无法使糖类完全降解,使脱皮核桃仁中的酮类化合物的种类和含量少,且通过SAFE-GC-O分析没有闻到明显特征的气味。

醇类化合物大多数与醛降解和脂肪酸分解有关^[21],低温焙烤时的醇类含量很低,而高含量的醇类才会对整体气味产生较大的影响^[22]。3个品种脱皮核桃仁的醇类化合物质量比为105.14~235.49 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。生青味的1-己醇在醇类化合物中的质量比占比最大,在清香核桃仁中的质量比最高,Hao等^[23]在热风干燥的核桃中同样发现了该物质且在醇类物质中含量最高。仅在温185核桃仁中检测到甜味的1-戊醇,1-戊醇曾在焙烤杏仁中被检测到^[24]。

酯类化合物一般是由原料中的酸和醇在高温情况下反应生成的,有助于坚果总体香气中花香和果味的形成,但由于脱皮核桃仁是在低温条件下处理的,所含酯类化合物的种类和含量相对较少^[25]。 γ -丁内酯在3个品种脱皮核桃仁中均被检测出,有可能赋予脱皮核桃仁独有的奶香和甜味。温185核桃仁中还检测出了己酸甲酯,在经过热风干燥的澳洲

表 4 不同品种脱皮核桃仁的挥发性成分

Tab. 4 Volatile components in peeled walnut kernel of different varieties

化合物 名称	CAS	<i>t</i> (保留)/ min	RI	<i>w</i> /($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			气味 描述	鉴定方法
				温 185	清香	大泡		
醛类								
1	己醛	66-25-1	11.468	1 146	31.79 \pm 5.88 ^b	75.66 \pm 9.87 ^a	23.15 \pm 5.57 ^b	生青味 MS/RI/O/S
2	庚醛	111-71-7	14.904	1 261	6.43 \pm 0.73 ^a	—	—	MS/RI/S
3	辛醛	124-13-0	18.489	1 381	14.15 \pm 1.27 ^a	4.91 \pm 0.97 ^b	17.44 \pm 3.86 ^a	生青味 MS/RI/O/S
4	壬醛	124-19-6	22.003	1 500	30.51 \pm 13.85 ^a	22.63 \pm 8.17 ^a	20.71 \pm 7.16 ^a	脂味 MS/RI/O/S
5	糠醛	98-01-1	24.113	1 570	7.37 \pm 2.04 ^a	7.82 \pm 0.19 ^a	8.00 \pm 1.34 ^a	焦香味 MS/RI/O/S
6	苯甲醛	100-52-7	26.124	1 640	5.79 \pm 2.20 ^a	5.79 \pm 0.90 ^a	5.38 \pm 0.95 ^a	苦味 MS/RI/O/S
合计				96.04	116.81	74.68		
酮类								
1	6-甲基-5-庚烯-2-酮	110-93-0	20.084	1 435	—	5.49 \pm 0.61 ^a	1.27 \pm 0.05 ^b	MS/RI/S
2	4,5-二甲基二氢呋 喃-2(3H)-酮	6971-63-7	30.887	1 807	38.76 \pm 1.50 ^a	—	8.17 \pm 2.80 ^b	MS/RI
合计				38.76	5.49	9.44		
醇类								
1	(E)-2-戊烯醇	1576-96-1	14.015	1 231	—	—	1.49 \pm 0.31 ^a	MS/RI/S
2	异戊醇	123-51-3	15.631	1 285	11.80 \pm 1.03 ^b	43.14 \pm 5.62 ^a	46.28 \pm 4.89 ^a	MS/RI/S
3	1-戊醇	71-41-0	15.631	1 285	10.66 \pm 2.21 ^a	—	—	MS/RI/O/S
4	1-己醇	111-27-3	20.578	1 452	62.84 \pm 3.20 ^b	178.77 \pm 24.21 ^a	52.84 \pm 3.20 ^b	生青味 MS/RI/O/S
5	2-辛醇	123-96-6	27.549	1 690	1.09 \pm 0.34 ^a	0.49 \pm 0.11 ^b	0.58 \pm 0.07 ^b	MS/RI
6	2,3-丁二醇	513-85-9	27.747	1 697	3.43 \pm 0.88 ^a	2.00 \pm 0.22 ^b	—	奶香 MS/RI/O/S
7	2-庚醇	543-49-7	28.227	1 714	4.54 \pm 0.39 ^a	—	—	甜味 MS/RI/O/S
8	2-戊醇	6032-29-7	28.410	1 720	1.35 \pm 0.08 ^a	1.19 \pm 0.05 ^b	—	MS/RI
9	二丙二醇	110-98-5	34.832	1 946	9.43 \pm 0.17 ^a	9.90 \pm 1.11 ^a	9.57 \pm 1.07 ^a	MS/RI
合计				105.14	235.49	110.76		
酯类								
1	己酸甲酯	106-70-7	13.041	1 198	20.18 \pm 1.39 ^a	—	—	MS/RI
2	γ -丁内酯	96-48-0	29.257	1 750	2.63 \pm 0.46 ^c	18.63 \pm 3.41 ^a	11.39 \pm 0.51 ^b	MS/RI/S
合计				22.81	18.63	11.39		
烃类								
1	甲苯	108-88-3	10.275	1 105	41.22 \pm 0.99 ^a	—	—	MS/RI
2	对二甲苯	106-42-3	13.387	1 210	8.27 \pm 1.70 ^a	—	—	MS/RI
3	D-柠檬烯	5989-27-5	15.469	1 280	4.50 \pm 0.82 ^a	—	—	MS/RI/S
4	1-苯乙烯	100-42-5	7.353	1 343	2.21 \pm 0.76 ^b	0.77 \pm 0.02 ^c	11.30 \pm 0.49 ^a	MS/RI/S
合计				56.20	0.77	11.30		
呋喃类								
1	2-戊基呋喃	3777-69-3	16.506	1 315	1.80 \pm 0.05 ^c	3.63 \pm 0.64 ^b	6.39 \pm 0.32 ^a	MS/RI/S
合计				1.80	3.63	6.39		
醚类								
1	茴香醚	100-66-3	20.281	1 442	2.57 \pm 0.40 ^b	12.69 \pm 1.70 ^a	—	MS/RI
合计				2.57	12.69			

—为未检出; MS 为质谱鉴定方法; RI 为保留指数鉴定方法; S 为标准品鉴定方法; O 为嗅闻鉴定方法。不同上标小写字母表示同行数据差异显著($P < 0.05$)。

坚果中同样发现了这 2 种酯类风味物质^[26]。

烃类化合物主要来自脂肪酸烷氧基的均裂, 可

分为饱和烃和不饱和烃, 饱和烃类因其阈值较高, 因而对风味贡献不大^[27]。一般情况下, 坚果在焙烤过

程中会发生美拉德反应,高温条件下氨基酸与还原糖反应会生成呋喃和吡嗪类化合物^[28]。由于脱皮核桃仁是在低温烘焙(75 °C)下处理的,不利于此类化合物的生成或稳定存在,因此,吡嗪或呋喃等化合物的种类和含量也很少。在脱皮核桃仁中仅发现1种呋喃化合物2-戊基呋喃,其在大泡核桃仁中的质量比最高,也是其他坚果中常见的风味化合物^[29]。醚类化合物主要来源于天然香辛料,在肉制品风味中很重要。茴香醚在清香核桃仁检出的含量较高,可能是干燥过程中烘箱中残留的化合物生成的。

GC-O 被用于鉴定赋予食品特征香气的关键活性化合物,由于脱皮核桃仁是在低温条件下处理的,SPME 无法嗅闻出核桃香气,因此,采用 SAFE 进行辅助嗅闻,根据 SAFE 嗅闻结果确定其中的关键致香成分。脱皮核桃仁中主要致香成分包括己醛、辛醛、壬醛、糠醛、苯甲醛、1-己醇、1-戊醇、2,3-丁二醇和2-庚醇。由表4可知,9种物质总质量比分别为温185核桃仁 171.08 μg/kg、清香核桃仁 297.58 μg/kg、大泡核桃仁 223.96 μg/kg。其中,己醛、辛醛和1-己醇具有生青味,清香核桃仁中己醛和1-己醇含量最高,其次是温185核桃仁,大泡核桃仁中辛醛的含量最高;温185核桃仁中具有脂味的壬醛含量最高,与感官评价中温185核桃仁的脂味感官强度最高的结果一致。苯甲醛是苦杏仁味,在3个品种中的含量相差不大,与感官评价中苦味没有显著性差异的结果一致;1-戊醇和2-庚醇呈现甜味,2,3-丁二醇呈现奶香,温185核桃仁中这3种化合物的含量均高于其他2种,在感官结果中温185核桃仁在甜味和奶香的感官强度也高于其他2种核桃仁。

核桃仁外有一层富含多酚类物质的内种皮,给核桃带来苦涩味,影响到消费者的风味感官体验。未脱皮核桃仁的关键风味物质有(*E*)-2-壬烯醛、辛醛、己醛、壬醛、苯甲醛和1-戊醇^[5-6]。(*E*)-2-壬烯醛是未脱皮核桃中的典型风味源,具有较高的OAV和强烈的青草气味;辛醛和己醛呈现生青味;壬醛呈现脂味;苯甲醛呈现苦杏仁味;1-戊醇呈现甜味,这些风味化合物共同形成了未脱皮核桃仁的特征风味。相对于未脱皮的核桃仁,脱皮核桃仁呈现生青味和苦味化合物的种类和含量明显较少,呈现脂味和甜味化合物的种类增加,呈现奶香和焦香味化合物的种类增多,脱皮后核桃仁的风味更加丰富,易受到消费者的喜爱。

2.3 脱皮核桃仁感官属性与挥发性风味物质的相关性分析

为了探究脱皮核桃仁挥发性风味成分与感官属性的相关性,以嗅闻到的9种挥发性风味物质为自变量X,6种感官属性强度值为因变量Y,通过PLSR建立感官属性与挥发性风味成分关系(图2),其中前2个主成分方差和为91%,很好地印证了预测模型有较强的解释性和拟合性。从图2中可以看出,温185核桃仁与奶香、脂味、甜味和烘焙香4种感官属性有极高的相关性,呈现生青味的辛醛和甜味的2-庚醇与这些感官属性存在正相关;呈现生青味的己醛和1-己醇与清香核桃仁的相关性较高;呈现焦香味的糠醛与苦味和哈喇味的感官属性相关,且大泡核桃仁与这2种感官属性的相关性较高。

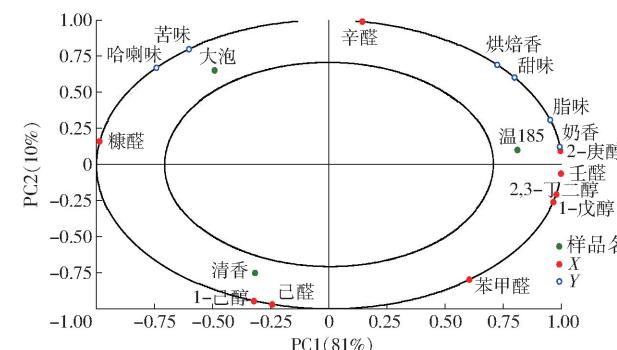


图2 脱皮核桃仁感官属性与挥发性风味成分 PLSR 分析

Fig. 2 PLSR analysis of sensory properties and volatile flavor components of peeled walnut kernel

VIP(variable importance in the projection)值是估计PLSR模型中使用的投影中每个变量的重要性,VIP值小于1的变量通常被排除在进一步分析之外^[30]。一般以VIP值大于1的物质作为特殊标志物,来反映每一个表达物对模型的贡献程度。前2个主成分的VIP值见图3。由图3可知,模型筛选得到的VIP值大于1的挥发性化合物为2种醛类(壬醛、己醛)和3种醇类(2-庚醇、2,3-丁二醇和1-戊醇),说明这5种挥发性风味化合物可能是导致核桃仁感官差异的原因。

图3得到的VIP值大于1的化合物为醛类和醇类,醛类化合物主要由不饱和脂肪酸热降解产生,醇类化合物大多数与醛降解和脂肪酸分解有关。己醛是亚油酸氧化的特征醛类,该化合物的含量差异和不同品种核桃仁中脂肪酸组成的差异密切相关,因

其具有极低的阈值,在脂质氧化风味形成过程中起着关键的作用^[31]。与其他品种相比,温185脱皮核桃仁样品中醇类化合物种类和含量均较为丰富,这使其奶香、甜味风味较其他样品更加突出,与感官评价的结果一致。因此,醛类及醇类物质种类和含量差异是造成不同品种脱皮核桃仁感官差异的主要原因之一。

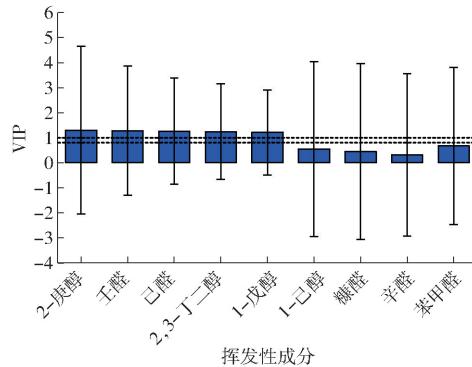


图3 前2个主成分VIP值

Fig. 3 VIP value of first two principal components

由于不同品种脱皮核桃仁风味物质的含量和组成不同,表现出不同的风味特征,因此,在创制以风味为主导的核桃仁休闲食品时,应重点关注核桃原料品种的选择及其风味与感官相关性显著的因素,从而优化产品的风味品质。

3 结 论

本研究对经过物理脱皮和低温热风处理的3种脱皮核桃仁的挥发性风味化合物及感官品质进行了全面分析。结果表明:脱皮核桃仁的主要香气贡献化合物有己醛、辛醛、壬醛、糠醛、苯甲醛、1-己醇、1-戊醇、2,3-丁二醇和2-庚醇,这些成分使脱皮核桃仁呈现生青味、脂香和甜味,其中醛类是对核桃仁风味有突出贡献的化合物;不同品种脱皮核桃仁在奶香、脂味和甜味方面有显著性差异,温185核桃仁的烘焙香、奶香、脂味和甜味的感官强度均高于其他2个品种;将脱皮核桃仁的感官属性与主要香气物质进行偏最小二乘法相关性分析,发现壬醛、己醛、2-庚醇、2,3-丁二醇和1-戊醇造成了核桃仁感官的差异,主要表现在奶香、脂味、甜味和烘焙香这4种感官属性上。本研究通过分析不同品种脱皮核桃仁间风味的共性与差异,旨在为不同风味的核桃产品的原料选择,以及风味导向角度开发核桃休闲食品提供理论指导。

参考文献:

- 王保明, 颜士华, 商建波, 等. 木本食用油料树种资源特征及其育种利用的研究进展[J]. 安徽农学通报, 2022, 28(3): 87-93.
- WANG B M, YAN S H, SHANG J B, et al. The study of characteristics of woody edible oil trees and their utilization trends [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2022, 28(3): 87-93.
- DE SOUZA R, SCHINCAGLIA R, PIMENTEL G, et al. Nuts and human health outcomes: a systematic review [J]. Nutrients, 2017, 9(12): 1311.
- LEE J, VÁZQUEZ-ARAÚJO L, ADHIKARI K, et al. Volatile compounds in light, medium, and dark black walnut and their influence on the sensory aromatic profile [J]. Journal of Food Science, 2011, 76(2): 199-204.
- 叶敏倩, 骆晓慧, 吴洲, 等. 烘烤条件对山核桃仁理化指标和挥发性成分的影响[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(4): 166-172.
- YE M Q, LUO X H, WU Z, et al. Effects of different roasting conditions on physical-chemical properties and volatile components of pecan kernels (*Carya cathayensis* Sarg.) [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2022, 37(4): 166-172.
- GONG Y, KERRIHARD A L, PEGG R B. Characterization of the volatile compounds in raw and roasted *Georgia* pecans by HS-SPME-GC-MS [J]. Journal of Food Science, 2018, 83(11): 2753-2760.
- LIU Y, SU H, SONG H L. Comparison of four extraction methods, SPME, DHS, SAFE, versus SDE, for the analysis of flavor compounds in natto [J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(2): 343-354.
- 贾潇, 周琦, 杨旖旎. 3种坚果油的挥发性成分提取及关键风味成分分析[J]. 中国油脂, 2020, 45(7): 35-41.
- JIA X, ZHOU Q, YANG Y N. Extraction of volatile flavors of three kinds of nut oils and their key flavor compounds [J]. China Oils and Fats, 2020, 45(7): 35-41.
- LIU B, CHANG Y, SUI X P, et al. Characterization of predominant aroma components in raw and roasted walnut (*Juglans regia* L.) [J]. Food Analytical Methods, 2022, 15(3): 717-727.
- 谢蕾, 李贤忠, 宁德鲁, 等. 深纹核桃种质资源评价与挖掘研究进展[J]. 林业科技通讯, 2021(11): 26-31.
- XIE L, LI X Z, NING D L, et al. Advances in germ-

- plasm resources evaluation and exploratory research progress of *Juglans sigillata* [J]. Forest Science and Technology, 2021(11): 26–31.
- [10] 邓秀山, 艾则孜·吐尔逊. 阿克苏核桃产业发展现状及对策[J]. 新疆林业, 2021(2): 27–30.
- DENG X S, AIZHEZ T. Development status and countermeasures of walnut industry in Aksu [J]. Forestry of Xinjiang, 2021(2): 27–30.
- [11] 原双进. 陕西核桃产业发展思考与建议[J]. 陕西林业科技, 2015(1): 7–9.
- YUAN S J. Walnut industry development in Shaanxi [J]. Shaanxi Forest Science and Technology, 2015(1): 7–9.
- [12] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 食品安全国家标准 食品中水分的测定: GB 5009.3—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [13] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会. 感官分析 方法学 建立感官剖面的导则: GB/T 39625—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [14] 雷春妮, 王波, 孙苗苗, 等. GC-MS-AMDIS结合保留指数在玫瑰花露香气成分准确定性分析中的应用[J]. 质谱学报, 2022, 43(1): 109–120.
- LEI C N, WANG B, SUN M M, et al. Application of GC-MS-AMDIS combined with retention index in the accurate qualitative analysis of aroma components in rose water [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2022, 43(1): 109–120.
- [15] YU P, YANG Y N, SUN J Y, et al. Identification of volatile sulfur-containing compounds and the precursor of dimethyl sulfide in cold-pressed rapeseed oil by GC-SCD and UPLC-MS/MS [J]. Food Chemistry, 2022, 367: 130741.
- [16] ZHOU Y, FAN W, CHU F X, et al. Identification of volatile oxidation compounds as potential markers of walnut oil quality [J]. Journal of Food Science, 2018, 83(11): 2745–2752.
- [17] OJEDA-AMADOR R M, SALVADOR M D, GÓMEZ-ALONSO S, et al. Characterization of virgin walnut oils and their residual cakes produced from different varieties [J]. Food Research International, 2018, 108: 396–404.
- [18] MU H L, GAO H Y, CHEN H J, et al. Study on the volatile oxidation compounds and quantitative prediction of oxidation parameters in walnut (*Carya cathayensis* Sarg.) oil [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2019, 121(6): 1800521.
- [19] 王影, 唐丽君, 李君丽, 等. 不同核桃仁香气物质的分析[J]. 饮料工业, 2016, 19(5): 4.
- WANG Y, TANG L J, LI J L, et al. Analysis of different walnut kernel aroma substances [J]. Beverage Industry, 2016, 19(5): 4.
- [20] 石天磊, 李晓颖, 左波, 等. 8份核桃资源坚果主要香气物质分析[J]. 果树学报, 2020, 37(7): 1016–1024.
- SHI T L, LI X Y, ZUO B, et al. Analysis of the main aroma substances in eight walnut accessions [J]. Journal of Fruit Science, 2020, 37(7): 1016–1024.
- [21] BURDACK-FREITAG A, SCHIEBERLE P. Changes in the key odorants of Italian Hazelnuts (*Corylus avellana* L. var. *Tonda Romana*) induced by roasting [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(10): 6351–6359.
- [22] 应苗苗, 施文正, 刘恩玲. 不同收割期坛紫菜挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2010, 31(22): 421–426.
- YING M M, SHI W Z, LIU E L. Analysis of volatile components in laver harvested in different time points [J]. Food Science, 2010, 31(22): 421–426.
- [23] HAO J, XU X L, JIN F, et al. HS-SPME GC-MS characterization of volatiles in processed walnuts and their oxidative stability [J]. Journal of Food Science and Technology, 2020, 57(7): 2693–2704.
- [24] XIAO L, LEE J, ZHANG G, et al. HS-SPME GC/MS characterization of volatiles in raw and dry-roasted almonds (*Prunus dulcis*) [J]. Food Chemistry, 2014, 151: 31–39.
- [25] 杨尚威, 刘传菊, 汤尚文, 等. 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[J]. 中国油脂, 2021, 46(12): 127–135.
- YANG S W, LIU C J, TANG S W, et al. Analysis of volatile flavor compounds in walnut by gas chromatography-ion mobility spectrometry and electronic nose [J]. China Oils and Fats, 2021, 46(12): 127–135.
- [26] 任二芳, 刘功德, 艾静汶, 等. 基于电子感官技术结合GC-MS分析不同干燥方式下澳洲坚果风味的差异 [J]. 现代食品科技, 2021, 37(11): 304–316.
- REN E F, LIU G D, AI J W, et al. Analysis of flavor difference of *Macadamia* nuts dried with different methods based on electronic sensory technology combined with GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(11): 304–316.
- [27] 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.
- LI C C, HOU L X, WANG X D, et al. Effect of different roasting temperatures and initial moisture contents on

- the volatile flavor components of sunflower butters [J]. *Food Science*, 2020, 41(14): 278–285.
- [28] ALASALVAR C, SHAHIDI F, CADWALLADER K R. Comparison of natural and roasted Turkish tombul hazelnut (*Corylus avellana* L.) volatiles and flavor by DHA/GC/MS and descriptive sensory analysis [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(17): 5067–5072.
- [29] 施显赫. 板栗加工过程中营养成分的变化及香气成分的形成机制研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2014: 14–16.
- SHI X H. The nutritional variation and volatile formation of Chinese chestnut during thermal processing [D]. Bei-
- jing: Beijing Forestry University, 2014: 14–16.
- [30] SEISONEN S, VENE K, KOPPEL K. The current practice in the application of chemometrics for correlation of sensory and gas chromatographic data [J]. *Food Chemistry*, 2016, 210: 530–540.
- [31] 刘子轩, 高雅, 王文倩, 等. 不同品种食用菌制备热反应肉味基料风味差异分析 [J]. *食品科学技术学报*, 2022, 40(1): 30–43.
- LIU Z X, GAO Y, WANG W Q, et al. Flavor difference analysis of thermal processing meat flavoring prepared with different varieties of mushroom materials [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2022, 40(1): 30–43.

Analysis of Key Flavor Compounds in Peeled Walnut Kernel Based on GC-O-MS and Sensory Evaluation

JIA Yimin¹, YUAN BinHong¹, YU Pei², WAN Chuyun², XU Wei^{1,*}, ZHOU Qi^{1,2,*}

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. Oil Crops Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China)

Abstract: Peeled walnut kernels are popular among consumers for their easy consumption, wide application scenarios and excellent flavor, of which flavor is an important index for evaluating walnut quality. To study the key flavor substances of peeled walnut kernels, three varieties of walnut raw materials (Qing Xiang, Wen 185 and Da Pao) were selected for peeling and low temperature roasting, and sensory evaluation analysis was carried out by nine-point scale method, and volatile flavor compound of peeled walnut kernels were analyzed by gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry. The results indicated that the peeled walnut kernels showed an overall sensory taste of fatty, sweet and creamy flavor with low bitterness. A total of 25 volatile flavor compounds, including 6 aldehydes, 2 ketones, 9 alcohols, 2 esters, 4 hydrocarbons, 1 furan and 1 ether, were detected in three varieties of peeled walnut kernels by headspace solid phase microextraction. The nine key flavor components, including hexanal, octanal, nonanal, furfural, benzaldehyde, 1-hexanol, 1-pentanol, 2,3-butanediol and 2-heptanol, were further clarified using solvent-assisted flavor evaporation combined with olfactometry to give the walnuts a raw green, fatty, burnt and sweet flavor. Correlation analysis was performed between the nine key flavor components and sensory attributes, and it was found that nonanal, hexanal, 2-heptanol, 2,3-butanediol and 1-pentanol were the key substances causing sensory differences in walnuts of different varieties. The results of this paper provided important support for the improvement of the flavor quality of walnut kernels and the creation of peeled walnut kernel snacks.

Keywords: peeled walnut kernel; quantitative descriptive analysis; volatile flavor component; gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry; partial least squares regression analysis

(责任编辑:张逸群)