

不同核桃品种的香气组成及关键呈香物质分析

王俊转^{1,2}, 周静怡³, 齐兵^{1,2}, 王影^{1,2}, 耿会^{1,2}, 安丽丽^{1,2}, 赵慧敏^{1,4}, 栗赞玲^{1,4}, 李惠清^{3*}, 邓健康³,
夏君霞^{1,2}

(1. 河北养元智汇饮品股份有限公司, 河北衡水 053000) (2. 河北省核桃饮品技术创新中心, 河北衡水 053000)
(3. 衡水学院生命科学学院, 河北衡水 053000) (4. 河北省核桃营养功能与加工技术重点实验室, 河北衡水 053000)

摘要: 核桃风味是影响其食用品质和加工适宜性的重要因素, 但不同产区、品种核桃的挥发性香气组成及关键呈香物质尚不明确。本研究以云南大理、新疆和田、河北赞皇、陕西商洛 4 个产区的 12 种核桃为材料, 解析其挥发性成分差异并筛选关键呈香物质。采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术检测挥发性成分, 结合单因素试验、主成分分析、正交偏最小二乘判别分析和相对气味活性值进行评价。共检出醇、醛、酯、芳香烃、烯烃和杂环化合物 6 类物质, 其中醛类相对含量最高, 占 37.2%; 主成分分析将 12 种核桃划分为 3 类。筛得 1-戊醇、(R)-2,3-丁二醇、D-柠檬烯、乙苯、邻二甲苯、己醛、3-甲基-1-丁醇、乙酸仲丁酯和 2-甲基-1-丁醇 9 种差异化合物, 其中己醛相对气味活性值较高, 是生油脂香、苹果香和青草香的重要来源。不同产区和品种核桃香气差异明显, 己醛是关键呈香物质, 可为核桃品种鉴别、产地溯源、品质评价和加工优化提供依据。

关键词: 产区; 品种差异; 挥发性成分; 关键呈香物质

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2027.8.1032

Aroma Profiles and Key Odor-Active Compounds of Different Walnut Varieties

WANG Junzhuan^{1,2}, ZHOU Jingyi³, QI Bing^{1,2}, WANG Ying^{1,2}, GENG Hui^{1,2}, AN Lili^{1,2}, ZHAO Huimin^{1,4},
LI Zanling^{1,4}, LI Huiqing^{3*}, DENG Jiankang³, XIA Junxia^{1,2}

(1. Hebei Yangyuan Zhihui Beverage Co. Ltd., Hengshui 053000, China) (2. Hebei Technology Innovation Center of Walnut Beverage, Hengshui 053000, China) (3. Department of Life Sciences, Hengshui University, Hengshui 053000, China)
(4. Hebei Key Laboratory of Walnut Nutritional Function and Processing Technology, Hengshui 053000, China)

Abstract: Walnut flavor is considered an important determinant of eating quality and processing suitability. However, the volatile aroma profiles and key aroma-active compounds of walnuts from different cultivars and production regions have not been fully elucidated. In the present study, 12 walnut cultivars collected from four major production regions in China, including Dali in Yunnan, Hotan in Xinjiang, Zhanhuang in Hebei, and Shangluo in Shaanxi, were used to characterize their volatile compositions and identify the key aroma-active compounds. Volatile compounds were detected by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). Differences in aroma profiles were evaluated using single-factor experiments, principal component analysis (PCA), orthogonal partial least-squares discriminant analysis (OPLS-DA), and relative odor activity value (ROAV) analysis. Six classes of volatile compounds, including alcohols, aldehydes, esters, aromatic hydrocarbons, olefins, and heterocyclic compounds, were identified. Aldehydes were found to be the predominant compounds, accounting for 37.2% of the total relative abundance. The 12 walnut cultivars were classified into three distinct groups by PCA. Nine discriminant compounds were screened, namely 1-pentanol, (R)-2,3-butanediol, D-limonene, ethylbenzene, o-xylene, hexanal, 3-methyl-1-butanol, sec-butyl acetate, and 2-methyl-1-butanol. Among these compounds, hexanal was characterized by a relatively high ROAV and was identified as a major contributor to raw-oil-like, apple-like, and grassy notes. Significant differences in aroma profiles were observed among walnut cultivars and production regions, and hexanal was identified as a key aroma-active compound. These findings may provide a theoretical basis for walnut cultivar identification, geographical origin traceability, quality evaluation, and processing optimization.

收稿日期: 2026-07-11; 修回日期: 2026-09-13; 接受日期: 2026-09-14

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目 (246Z2810G); 衡水市重点研发计划项目 (2024014054Z; 2025014022Z)

作者简介: 王俊转 (1984-), 女, 本科, 高级工程师, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: bing0128@126.com

通讯作者: 李惠清 (1994-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 功能性食品研发, E-mail: 510604578@qq.com

Key words: geographical origin; varietal difference; volatile compounds; key aroma-active compounds

核桃是我国重要的经济林树种, 营养价值高, 深受消费者喜爱^[1,2]。核桃仁富含蛋白质和 18 种氨基酸, 其中包括 8 种人体必需氨基酸^[3], 并含有钙、磷、铁等微量元素和矿物质, 以及胡萝卜素、核黄素等维生素^[4-6]。此外, 核桃还含有植物甾醇、生育酚和多酚等生物活性成分^[7-9], 具有较高的食用价值^[10]。随着消费需求升级, 风味已成为影响核桃品质评价和市场竞争力的重要因素。

核桃香气主要由醛类、醇类、酯类和杂环类等挥发性化合物构成, 其组成和含量受品种、成熟度及加工方式等因素影响^[11-14]。近年来, 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术 (Headspace Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS)^[15,16]和气相色谱-离子迁移谱^[12,17]等方法被广泛用于核桃香气解析。石天磊等^[18]利用 HS-SPME-GC-MS 分析 8 份核桃资源, 共鉴定出 29 种香气化合物, 发现不同品种的主导香气类别存在差异, 其中壬醛和(*E,E*)-2,4-十一烷二烯醛在香气浓郁的石门核桃中含量较高。Li 等^[19]研究云南 3 个主栽核桃品种发现, 不同品种关键呈香物质的气味活性值具有特异性, 脂质及类脂质代谢物差异是造成香气差异的重要原因。Okatan 等^[20]分析土耳其 18 个核桃栽培品种及基因型, 共鉴定出 42 种挥发性有机化合物, 并揭示其与酚类物质和脂肪酸组成的关联。

产区环境同样会显著影响产品香气。王阳等^[21]发现, 不同产区的园区管理和气候条件可使南果梨香气组成及呈香特征明显分化; 旦艺豪等^[22]表明, 海拔、气候、土壤及水肥条件差异会导致不同产区绿茶香气类型和含量不同; Xue 等^[23]发现, 地理差异可造成中国南北方生牛乳风味显著不同, 并筛选出 7 种产区溯源标志物。这些研究说明, 环境条件与品种特性共同决定挥发性风味物质的形成。

本研究采用 HS-SPME-GC-MS 分析新疆和田、云南大理、河北赞皇和陕西商洛 4 个产地共 12 种核桃的香气成分, 旨在建立香气数据库并明确关键呈香物质。首先通过单因素试验优化核桃仁取样量及关键添加剂配比等前处理条件^[24], 随后结合多变量统计方法筛选能够区分不同产区和品种的核心香气标志物。研究结果可为核桃地理标志认证、品质评价和产地溯源提供理论依据, 并为风味定向改良及产品创新奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

氯化钠、抗坏血酸和柠檬酸均为分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 内标 4-甲基-2-戊醇, 购于梯希爱(上海)化成工业发展有限公司; AL204/01 电子分子天平, 梅特勒-托利多(上海)有限公司; JXFSTPRP-CLN-24 冷冻研磨仪, 上海净信事业发展有限公司; 101-2AB 电热鼓风干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; KQ5200DE 数控超声波清洗器, 昆山超声仪器有限公司; GCMS-QP2010 气质联用仪, 岛津仪器有限公司。

1.2 核桃样品

选取云南大理(YN)、新疆和田(XJ)、河北赞皇(HB)及陕西商洛(SX)四个核桃产地共 12 个品种作为实验样品, 其中新丰核桃(XF, a), 新二核桃(XE, b), 185 核桃(185, c)和 33 核桃(33, d)采集于新疆维吾尔自治区和田地区(XJ); 桐子果(TZ, e), 菠萝果(BL, f), 大庶果(DS, g)和 4 号核桃(4H, h)均采集于云南省大理白族自治州(YN); 辽系核桃(LX, i)和清香核桃(QX, j)采集于河北省赞皇县(HB); 老品种核桃(LPZ, k)和相邻核桃(XL, l)采集于陕西省商洛县(SX)。所有核桃样品均于 2025 年 9 月在当地产区采购, 以尽量确保样品为当季成熟果实, 品质一致。

1.3 实验方法

1.3.1 核桃样品处理

核桃样品去壳后, 用冷冻研磨仪粉碎成粉末。研磨参数为: 频率 65 Hz, 时间 2 min, 温度-20℃, 以减少香气损失^[25,26]。研磨后的样品立即分装到密封袋中, 于-80℃保存, 用于后续香气成分分析。

1.3.2 挥发性成分测定

精确称取核桃仁粉末样品 4.0 g 于 20 mL 顶空进样瓶中, 依次加入 5 mL 去离子水、1.5 g 氯化钠、100 mg 抗

坏血酸及 100 mg 柠檬酸,最后加入 10 μL 4-甲基-2-戊醇内标溶液^[27]。每个核桃品种设置 3 个生物学平行样品,每份平行样品进行 2 次技术重复。

HS-SPME 条件: 萃取过程通过自动进样器自动控制。样品在 50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下孵育 20 min,期间以 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率振荡。使用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取纤维,萃取深度为 45.0 mm,萃取时间为 20 min。萃取完成后,纤维在 GC 进样口解吸 2 min。GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪配有 DB-17MS 毛细管柱 (30 $\text{m}\times 0.25$ mm, 0.25 μm),采用自动进样方式,不分流模式进样。进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,载气为 He,流量 1.93 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,梯度升温程序如下:初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min 后以 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 120 $^{\circ}\text{C}$,后以 6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 240 $^{\circ}\text{C}$,保持 9 min。MS 条件:电子能量 70 eV,离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,扫描模式为全扫描模式,质量扫描范围为 35~550 m/z ^[12]。

1.3.3 相对气味活性值

相对香气活性值 (Relative Odor Activity Value, ROAV) 为香气成分质量浓度与该成分在水中的嗅觉阈值的比值^[28-30],计算公式如下:

$$V_{\text{ROA},i} = \frac{A_i}{Q_i} \quad (1)$$

式中:

$V_{\text{ROA},i}$ ——香气成分 i 的 ROAV;

A_i ——香气成分的相对含量, $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;

Q_i ——香气成分在水中的香气阈值, $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.4 数据处理方法

本研究中的表格中的数据均以“平均值 $\pm$ 标准差”的形式呈现,使用小写字母标注处理之间的显著性差异,单因素采用 R4.3.0 软件进行单因素方差分析,选择的检验方式为邓肯检验, $P<0.05$ 。利用 Simca-p 14.1 (Umetrics Umea Sweden) 软件进行主成分分析 (Principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘判别分析 (Orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA/O2PLS-DA) 及变量投影重要性值 (Variable importance in projection, VIP) 分析。本研究中图表整理与绘制通过 Microsoft Excel 2024、Origin 2024 软件。

2 结果与讨论

2.1 不同品种核桃挥发性化合物的定性定量分析

通过对不同样品挥发性化合物的定性定量分析 (表 1 和图 1) 可知,本次研究共检测出 6 大类挥发性物质,分别为醇类、醛类、酯类、芳香烃类、烯烃类和杂环化合物。各类化合物在不同样品中的含量呈现显著差异:桐子果的醇类、芳香烃类、烯烃类和杂环化合物总含量均最高;老品种核桃的醛类化合物总含量最高;新二核桃的酯类化合物总含量最高;33 核桃的醇类化合物总含量最低,33 核桃和菠萝核桃的醛类化合物总含量最低;大庶果的酯类化合物总含量最低;185 核桃的芳香烃类、烯烃类和杂环化合物总含量均最低。醛类为主要香气贡献组分,占比达 37.2%,在整体香气构成中占据主导地位;其次为醇类 (23.0%, 相对含量,下同) 与酯类 (13.2%),三者合计占比超 73.4%;芳香烃类、烯烃类和杂环化合物占比相对较低,分别为 14.6%、8.5%和 3.3%。

不同核桃品种挥发性化合物组成存在明显差异,说明品种遗传特性、脂肪酸组成及加工贮藏条件会共同影响其香气特征。核桃富含不饱和脂肪酸,在脂氧合酶、氧气和温度等作用下易发生氧化降解,生成醛类、醇类等挥发性物质^[31,32]。已有研究表明,己醛、戊醛、辛醛、壬醛和 1-己醇等是核桃中常见的脂质氧化产物,并可用于区分不同品种或产地的风味特征^[32-34]。

本研究中醛类相对含量最高,是核桃挥发性物质的主要组成。醛类通常具有较低的气味阈值,可赋予核桃青草香、脂香和果香,但含量过高时也可能产生刺激味或哈喇味^[31,35]。因此,老品种核桃醛类含量最高,可能与其脂质氧化程度较高或氧化敏感性较强有关;33 核桃和菠萝核桃醛类含量较低,则可能表现出较弱的青草香和脂香特征。醇类主要由脂肪酸氧化或醛类还原形成,可呈现青草香、脂香及菌菇样气味^[34,36]。桐子果醇类含量最高,

说明其香气可能更为丰富；33 核桃醇类含量最低，相关香气特征可能较弱。酯类多具有果香和甜香，新二核桃酯类含量最高，可能具有较突出的果香特征，而大庶果的果香和甜香可能相对较弱。芳香烃类、烯烃类和杂环化合物含量虽然较低，但可增加香气的复杂性和品种特征。部分呋喃和吡嗪类物质具有坚果香、烘烤香和焦香，其形成与脂质热降解及美拉德反应有关^[36,37]。桐子果中此类化合物含量较高，可能是其特征香气较突出的原因之一。挥发性物质含量并不完全代表实际香气贡献。低含量但气味阈值较低的化合物，可能对整体香气发挥更重要的作用^[37]。因此，后续研究还应结合气味活度值、气相色谱—嗅闻分析和感官评价，进一步筛选不同核桃品种的关键香气化合物。

如图 2a 所示，通过 GC-MC 检测新疆产区的四种核桃的香气物质，共检测出 33 种香气物质。新疆产区的四种核桃仁无特有香气物质，由此可以推断出这四种核桃仁的香味较为相似。如图 2b 所示，通过 GC-MC 检测云南产区的四种核桃的香气物质，共检测出 31 种香气物质。云南产区的四种核桃仁无特有香气物质，由此可以推断出这四种核桃仁的香味较为相似。如图 2c 所示，通过 GC-MC 检测赞皇产区的两种核桃的香气物质，分别检测出了 33 种香气物质，共有的香气物质有 31 种。赞皇产区的辽系核桃较清香核桃多了 2-羟基-3-甲基戊酸甲酯和 D-柠檬烯。如图 2d 所示，通过 GC-MC 检测商洛产区的两种核桃的香气物质，分别检测出了 32 种香气物质，共有的香气物质有 31 种。赞皇产区的相邻核桃较老品种核桃多了 3-甲基戊酸甲酯。如图 3 所示，通过 GC-MC 检测四种产区核桃的香气物质，分别检测出了 33 种香气物质，共有的香气物质有 31 种。云南产区较其他产区少了 3-甲基戊酸甲酯。新疆产区和赞皇产区较另外两个产区多了 2-羟基-3-甲基戊酸甲酯。

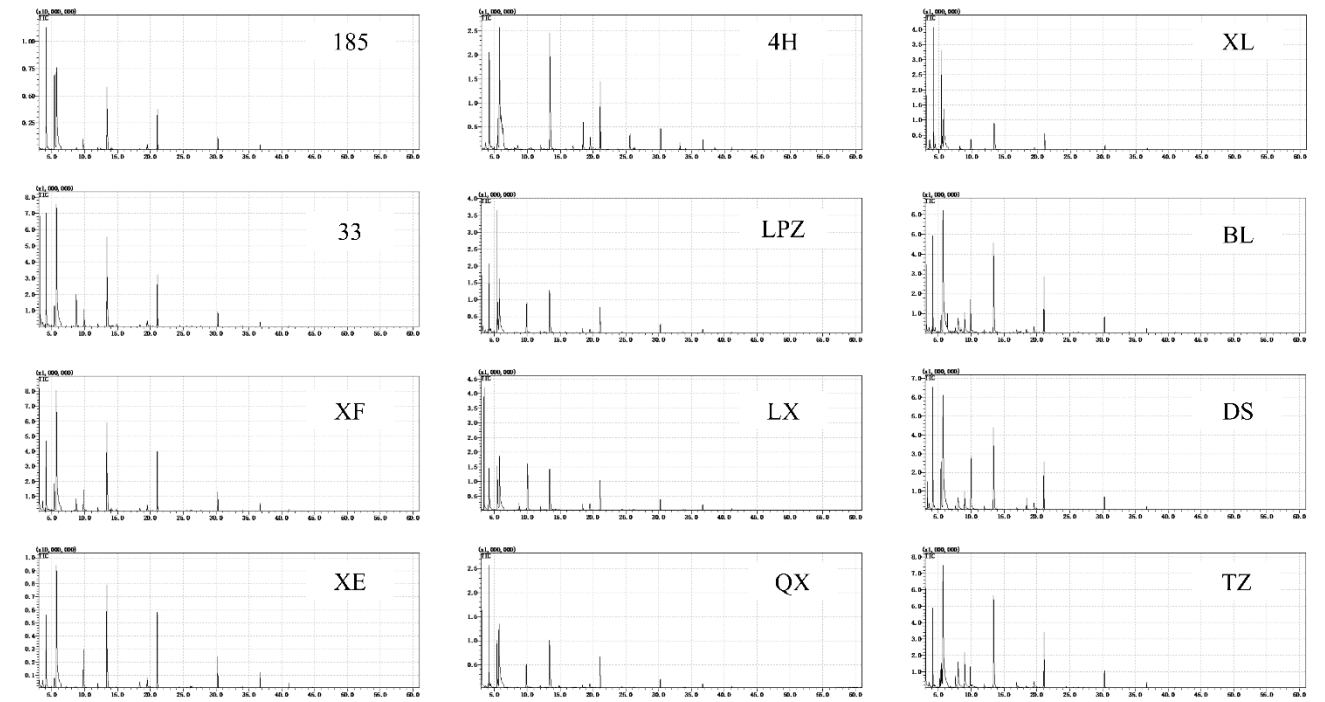


图 1 不同核桃品种香气测定的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram (TIC) of volatile aroma compounds in different walnut varieties

表 1 不同核桃品种中检测到的香气化合物种类及相对含量

Table 1 Classes and relative abundances of aroma compounds detected in different walnut varieties

Walnut varieties	Alcohols	Aldehydes	Terpenes	Aromatic hydrocarbons	Esters	Heterocyclic compounds	Total
185	78.88±37.99 ^{de}	280.88±158.49 ^c	6.01±1.84 ^c	1.37±0.36 ^c	68.84±16.43 ^{def}	8.56±2.14 ^d	444.54±207.70 ^d
33	68.15±29.80 ^c	89.85±31.49 ^f	14.79±4.29 ^{bc}	1.52±0.65 ^c	174.21±88.34 ^{bc}	20.89±8.69 ^{cd}	369.42±129.42 ^d
4H	95.32±23.14 ^{cde}	159.41±54.61 ^{cf}	86.96±19.94 ^b	10.16±2.69 ^c	125.08±49.86 ^{cde}	19.42±11.06 ^{cd}	496.36±136.66 ^d
BL	81.82±36.95 ^{de}	91.80±26.09 ^f	86.19±18.83 ^b	236.37±52.86 ^b	146.77±56.69 ^{cd}	10.85±4.20 ^d	653.80±164.71 ^{cd}
DS	89.22±28.69 ^{cde}	177.00±97.59 ^{cf}	33.76±12.82 ^{bc}	119.05±14.93 ^{bc}	17.67±4.68 ^f	10.78±4.97 ^d	447.49±148.19 ^d
LPZ	246.68±20.97 ^c	686.30±178.25 ^a	68.33±31.80 ^{bc}	3.71±0.69 ^c	69.54±9.55 ^{def}	22.13±5.95 ^{cd}	1 096.70±177.31 ^{bc}

LX	103.71±31.82 ^{cd}	456.98±70.20 ^{cd}	31.78±6.38 ^{bc}	5.10±1.67 ^c	227.35±95.04 ^{ab}	23.94±6.25 ^{cd}	848.85±148.78 ^{bcd}
QX	99.86±14.33 ^{cd}	307.45±64.98 ^{de}	10.85±3.16 ^c	3.60±1.49 ^c	57.77±21.43 ^{cf}	38.14±10.99 ^{bc}	517.67±95.16 ^d
TZ	823.11±383.01 ^a	442.98±220.15 ^{cd}	371.96±181.52 ^a	1 170.71±530.93 ^a	109.29±55.77 ^{cd}	97.88±51.72 ^a	3 015.93±1 243.00 ^a
XE	241.01±87.04 ^{cd}	510.27±186.59 ^{bc}	56.59±13.23 ^{bc}	2.43±1.38 ^c	278.20±111.63 ^a	59.83±36.69 ^b	1 148.32±386.14 ^{bc}
XF	119.04±29.57 ^{cd}	119.23±61.99 ^f	52.75±12.21 ^{bc}	2.58±0.85 ^c	81.54±88.36 ^{def}	18.57±6.21 ^{cd}	393.72±179.02 ^d
XL	409.48±139.75 ^b	641.83±160.01 ^{ab}	89.09±34.28 ^b	2.94±1.16 ^c	55.10±14.09 ^{ef}	26.30±19.64 ^{cd}	1 224.73±316.26 ^b

注：同列不同小写字母表示差异显著（ $P<0.05$ ）。

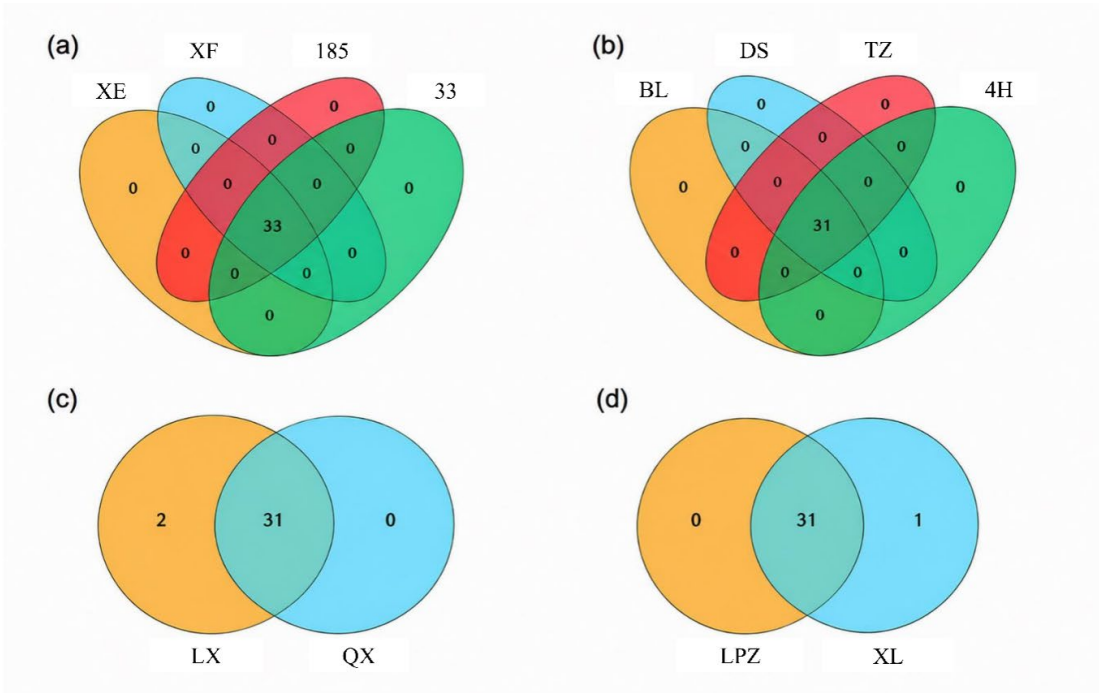


图 2 不同产区中核桃香气物质韦恩图

Fig.2 Venn diagram of volatile aroma compounds detected in walnuts from different production regions

注：（a）新疆产区、（b）云南产区、（c）河北产区、（d）陕西产区。

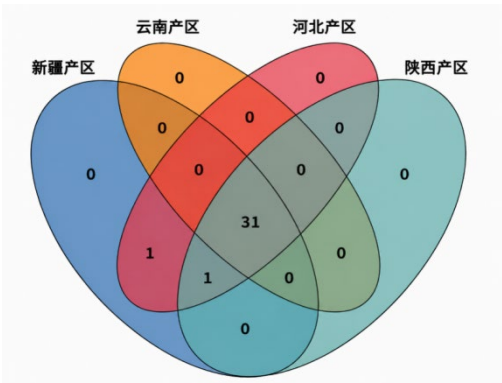


图 3 不同核桃产区香气物质韦恩图

Fig.3 Venn diagram of aroma compounds in walnuts from different production regions

2.2 不同品种核桃挥发性化合物差异分析

主成分分析（PCA）作为一种多变量无监督统计方法，可以有效地识别数据中占主导地位的元素和结构，通过正交变换将高维数据降维至主成分空间，在保留原始变量核心信息的同时消除数据冗余和干扰，可直观反映样本间的整体差异性和聚类特征^[38-40]。PCA 得分图 4a 显示，第一主成分贡献率为 30.5%，第二主成分贡献率为 26.6%，累计贡献率 57.1%。其中，PC1 主要与芳香烃类呈正相关，PC2 主要与醛类呈正相关，代表清香型特征；第一类

的新丰核桃、新二核桃、185 核桃、33 核桃、辽系核桃、清香核桃聚类关系极为紧密，集中于相邻象限，其醇类、醛类、酯类化合物多呈中等含量分布，挥发性组成相似性极高；第二类的老品种核桃与相邻核桃形成独立小聚类，与第一类样品存在一定间距但未完全分离，二者醇类和醛类化合物含量显著高于第一类样品，这是两者的主要区别；第三类包含桐子果、菠萝果、大庶果、4 号果，与前两类样品有明显区分，其中桐子果单独分布于远离其他样品的象限，邻二甲苯、乙苯等化合物含量远超其他样品；菠萝果、大庶果、4 号果聚类区域相近，但三者间间距略大于第一类内部间距，且均与桐子果保持一定距离。样品差异方面，第三类与第一类、第二类差异最为显著，尤其是桐子果的化合物组成与前两类差异极大；第一类与第二类样品聚类区域相邻，差异主要体现在醇类、醛类的含量水平上。

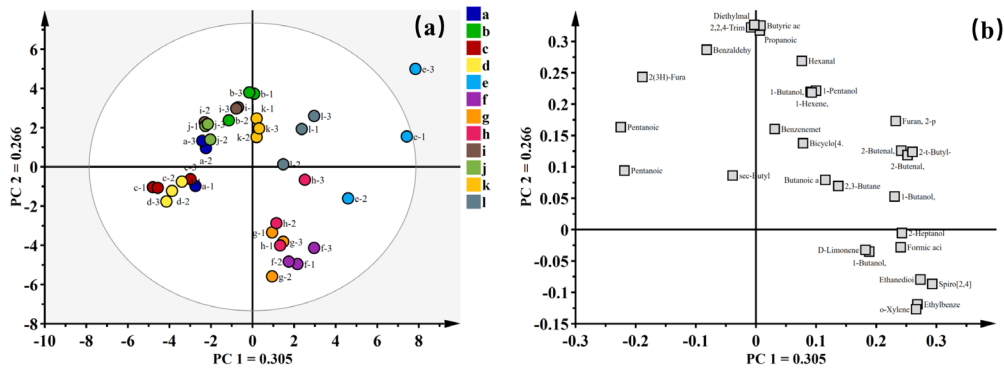


图 4 不同品种核桃挥发性化合物主成分分析图

Fig.4 PCA of volatile compounds in different walnut varieties

注：（a）得分图；（b）载荷图。

2.3 不同产区核桃香气差异分析

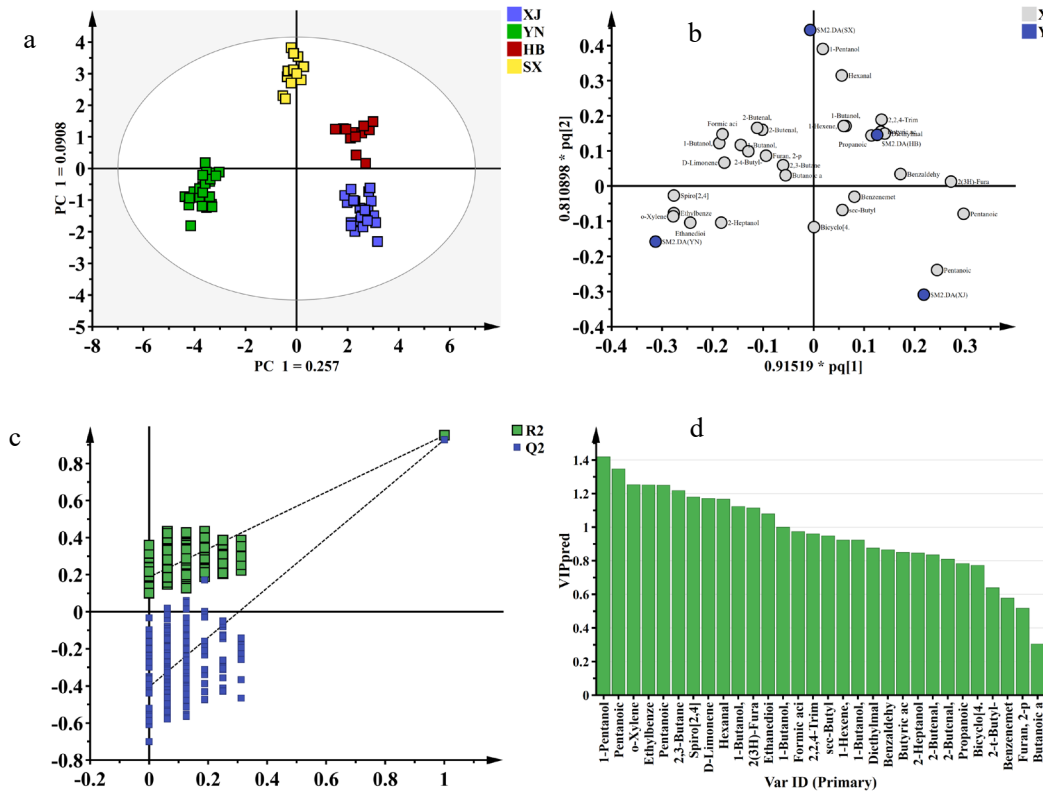


图 5 不同产区核桃香气 O2PLS-DA 图

Fig.5 O2PLS-DA of aroma compounds in walnuts from different production regions

注：(a) 散点图；(b) 载荷图；(c) 模型验证；(d) VIP 预测值。

表 2 不同产区中关键挥发性化合物的相对气味活性值（ROAV）分析

Table 2 ROAV analysis of key volatile compounds in walnuts from different production regions

Compounds	CAS	VIP	Flavor characteristics	ROAV											
				XF	XE	185	33	TZ	BL	DS	4H	LX	QX	LPZ	XL
1-戊醇	71-41-0	1.28	发酵味	0.19	0.13	0.18	0.33	0.27	0.11	0.32	0.21	0.39	0.37	0.21	0.68
(R)-2,3-丁二醇	24347-58-8	1.20	甜味	0.87	1.21	0.94	1.56	4.92	0.80	0.92	0.36	0.01	0.85	1.01	1.14
D-柠檬烯	5989-27-5	1.13	柑橘香	0.06	0.02	0.00	0.05	0.29	0.16	0.07	0.22	0.03	0.00	0.81	0.02
乙苯	100-41-4	1.11	溶剂味	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.11	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
邻二甲苯	95-47-6	1.11	溶剂味	0.01	0.00	0.00	0.01	2.14	1.02	0.51	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00
己醛	66-25-1	1.10	生油脂香、苹果香、青草香	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	45.41	100.00	75.21	100.00	100.00	100.00	100.00
3-甲基-1-丁醇	123-51-3	1.10	辛辣味	14.38	3.37	0.63	5.14	2.38	1.71	1.70	2.59	2.08	0.97	1.26	4.57
乙酸仲丁酯	105-46-4	1.04	香蕉香、梨香	16.28	4.78	6.79	22.24	7.78	34.73	1.33	9.52	22.41	9.53	5.88	0.26
2-甲基-1-丁醇	137-32-6	1.01	酒精味	14.38	3.37	0.63	5.14	2.38	1.71	1.70	2.59	2.08	0.97	1.26	4.57

为区分 12 种核桃品种的香气组成差异并筛选关键物质，对香气物质相对含量数据进行 O2PLS-DA 分析。O2PLS-DA 得分图（图 5）直观展现了 12 种核桃品种的聚类分布特征：第一主成解释释率为 25.7%，第二主成解释释率为 9.1%，累计解释率达 34.8%。四个产地的样品呈现较为集中的区域聚集性，云南产地样品集中在左侧区域，与其他产区分离度最高；陕西产地样品聚集在上部区域；河北产地样品集中在右侧区域，新疆产地样品则聚于右中区域，各产区之间无明显重叠，且同一产区内样品聚集紧密。表明不同产地的香气组成存在显著差异，且同一产地内样品的香气一致性较高。

在 O2PLS-DA 筛选出的 VIP 值大于 1 的 9 种香气物质中（表 2），ROAV 值高的物质集中呈现出明确的特征风味：1-戊醇在相邻核桃中含量最高，呈现发酵味；(R)-2,3-丁二醇在桐子果核桃中含量最高，是核心甜味来源；D-柠檬烯在老品种核桃中含量最高，呈现柑橘香；乙苯在桐子果核桃中含量最高，呈现溶剂味；邻二甲苯在桐子果核桃中含量最高，呈现溶剂味；己醛为含量最高的核心呈香物质，主导生油脂香、苹果香与青草香；3-甲基-1-丁醇在相邻核桃中含量最高，赋予样品辛辣味；乙酸仲丁酯在菠萝果中含量最高，呈现香蕉味与梨香；2-甲基-1-丁醇在新丰核桃中含量最高，呈现酒精味。

2.4 同一产区不同品种核桃香气差异分析

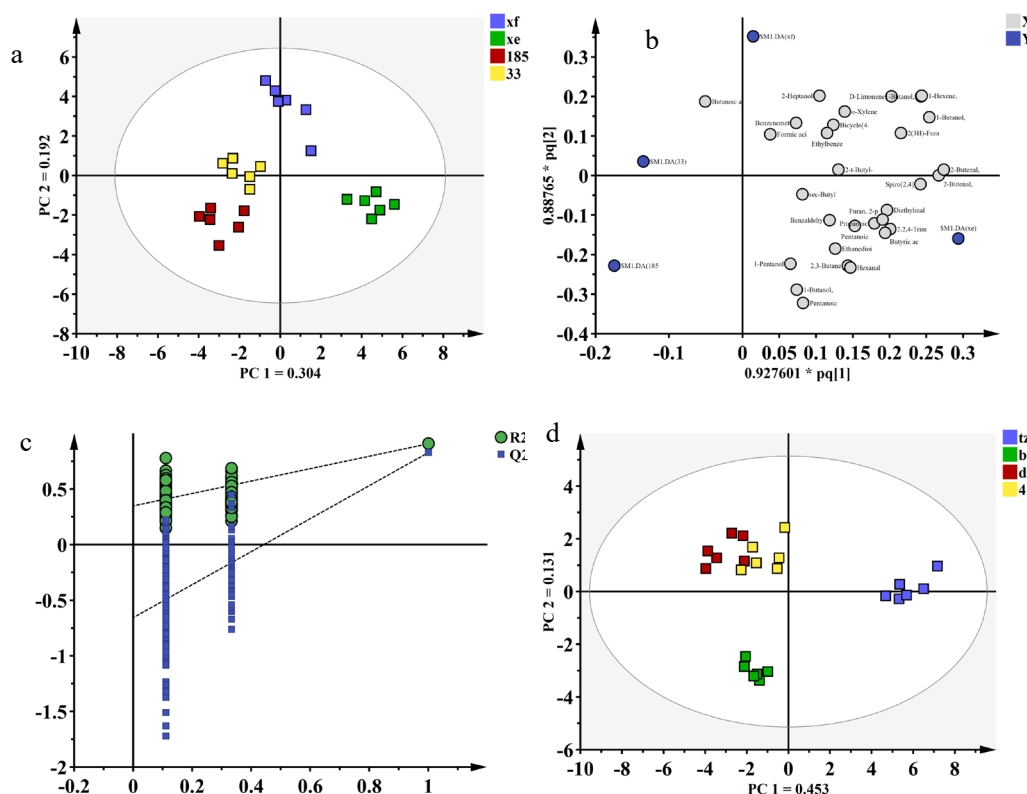
为解析不同产地核桃的香气差异来源，针对各产地的不同品种分别建立了 O2PLS-DA/OPLS-DA 得分模型。新疆和田产地以 XF 核桃、XE 核桃、185 核桃及 33 核桃样品为研究对象，O2PLS-DA 得分图 6a 中，PC1 与 PC2 的解释率分别为 30.4%和 19.2%，累计解释率达 49.6%；4 个品种样品在二维空间内分布清晰，XE 核桃主要位于 PC1 正向区域，185 核桃位于 x 轴和 y 轴的负半轴，33 核桃集中在 x 轴原点区域，XF 核桃则主要分布于 y 轴的正半轴区域，说明不同品种核桃挥发性香气物质组成差异显著，模型具有较好的分类能力。PC1 与醛类正相关，代表清香型特征，PC2 与酯类正相关，代表果香；四类核桃样品在得分图中呈现一定聚集趋势，但未完全分开，表明该产地不同核桃品种的香气物质组成有共性基础。载荷图 6b 表明，多种挥发性物质对品种区分贡献较大。其中，部分醛类、醇类、酯类、酮类和烃类物质与不同品种样品分布方向相对应，是造成香气差异的重要来源。模型验证图 6c 中， R^2 和 Q^2 值整体较高，且置换检验结果显示模型未出现明显过拟合，说明该判别模型稳定可靠。表 3 进一步筛选出关键差异香气物质，VIP 值较高的化合物包括戊醛、2-乙基呋喃、1-戊醇、己醛、1-己醇、苯甲醛、2-戊基呋喃等，表明这些物质是区分新疆和田不同品种核桃香气特征的主要贡献因子。总体来看，不同品种核桃的香气差异主要来源于醛类、醇类和呋喃类等挥发性成分含量及组成比例的变化。

云南大理产地针对 DS 果、4H 果、TZ 果及 BL 果样品构建的 O2PLS-DA 模型表现出较高拟合度，PC1 解释率达 45.3%，PC2 解释率为 13.1%，累计解释率 58.4%，PC1 与芳香烃正相关，PC2 与醛类正相关，代表清香型特征，形成相对集中的聚集簇，四种核桃的香气物质组成存在显著差异。得分图 6d 中，4 类样品分离清晰：TZ 主要分布在 x 轴的正半轴区域，BL 位于 x 轴和 y 轴的负半轴区域，DS 和 4H 样品集中在 x 轴的负半轴、y 轴的正半轴附近，但仍可区分，说明品种间挥发性香气组成存在差异。载荷图 6e 显示，区分不同品种的主要香气物质集中

在醛类、醇类、酮类、酯类及呋喃类化合物。结合表 3, VIP 值较高的变量包括 1-丁醇、己醛、1-戊醇、2-乙基呋喃、1-己醇、苯甲醛、辛醛、壬醛等,说明这些物质是云南大理核桃品种间香气差异的关键贡献因子。模型验证图 6f 中, R^2 和 Q^2 整体表现较好, 置换检验结果未显示明显过拟合, 说明模型具有一定稳定性和预测能力。总体来看, 云南大理不同品种核桃香气差异主要来源于醛类、醇类和呋喃类等挥发性成分的含量变化, 其中己醛、1-戊醇、2-乙基呋喃等物质对品种区分贡献较大。

河北赞皇两个品种核桃香气特征存在明显差异。得分图 6g 中, PC1 与 PC2 的解释率分别为 39.7%和 23.0%, 累计解释率达 62.7%, PC1 与醛类和醇类正相关, 代表清香型特征, PC2 与酯类正相关, 代表果香; 两类核桃在 x 轴上形成独立紧凑的聚集簇, 表明其香气差异显著且稳定。LX 样品主要位于 x 负半轴区域, QX 样品集中在 x 正半轴区域, 两类样品分离清楚, 说明两品种挥发性香气组成差异显著。载荷图 6h 表明, 差异变量主要包括醛类、醇类、酮类、烃类及呋喃类物质。表 3 中, D-柠檬烯、1-戊醇、戊醛、己醛、1-己醇、1-辛烯-3-醇、苯甲醛等 VIP 值较高, 是区分河北赞皇不同品种核桃香气特征的关键物质。模型验证图 6i 中, R^2 和 Q^2 值较高, 置换检验结果显示模型稳定性较好, 未出现明显过拟合。总体来看, 河北赞皇核桃品种间香气差异主要来源于萜烯类、醛类和醇类物质含量变化, 其中 D-柠檬烯、1-戊醇、戊醛和己醛对品种区分贡献较大。

陕西商洛产地以老品种核桃与相邻核桃构建的 OPLS-DA 模型表现出最优的拟合度与解释力, PC1 解释率为 45.2%, PC2 解释率为 19.1%, 累计解释率达 64.3%, PC1 与醛类正相关, PC2 与醇类正相关, 代表果香。图 5 显示, 陕西商洛两个品种核桃香气组成差异明显。得分图 6j 中, LPZ 样品主要分布在 x 轴负半轴区域, XL 样品集中在 x 轴正半轴区域, 两类样品沿 x 轴方向明显分离, 说明二者挥发性香气物质组成具有显著差异。载荷图 6k 表明, 不同香气物质对两类样品的区分作用不同。结合表 3 可知, 戊醛、己醛、2-庚酮、2-乙基呋喃、1-戊醇、1-己醇、D-柠檬烯、苯甲醛等物质 VIP 值较高, 是造成陕西商洛不同品种核桃香气差异的主要贡献因子。模型验证图 6l 中, R^2 和 Q^2 整体较高, 置换检验结果显示模型未出现明显过拟合, 说明该 OPLS-DA 模型稳定性和预测能力较好。总体来看, 陕西商洛核桃品种间香气差异主要来源于醛类、醇类、酮类、呋喃类及萜烯类物质含量变化, 其中戊醛、己醛和 2-乙基呋喃等对品种区分贡献较大。



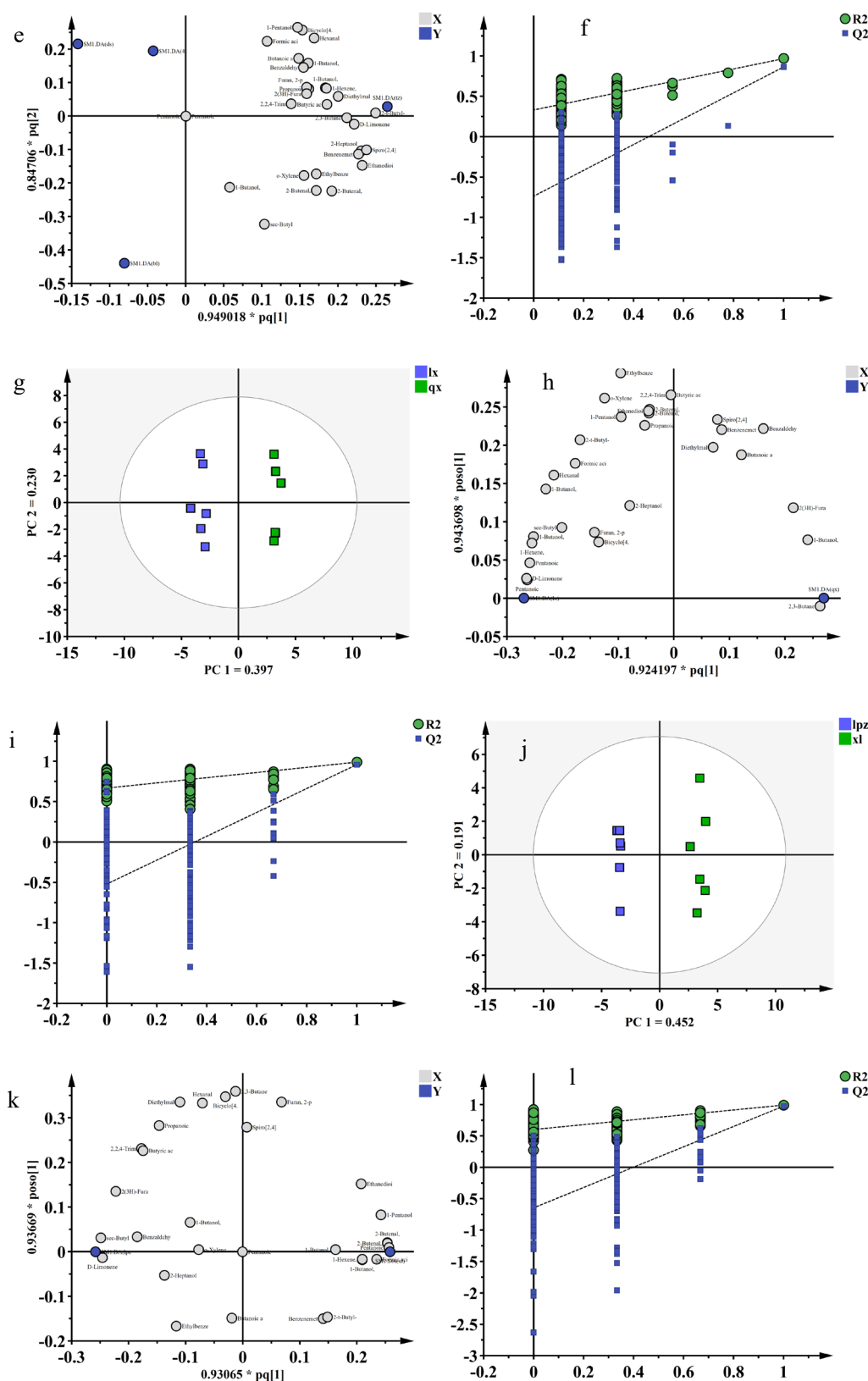


图6 不同产区中不同核桃品种的香气差异 O2PLS-DA/OPLS-DA 图

Fig.6 O2PLS-DA/OPLS-DA score plots showing differences in aroma profiles among walnut varieties from different production regions

注: (a~c) 新疆; (d~f) 云南; (g~i) 河北; (j~l) 陕西。

表 3 新疆、云南、河北和陕西产区中不同核桃品种的关键差异香气化合物

Table 3 Key differential aroma compounds among walnut varieties from Xinjiang, Yunnan, Hebei, and Shaanxi production regions			
XJ		YN	
Compounds	VIP	Compounds	VIP
Pentanoic acid, 3-methyl-, methyl ester	1.41	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	1.53
2(3H)-Furanone, dihydro-4,5-dimethyl-	1.35	o-Xylene	1.40
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	1.31	sec-Butyl acetate	1.38
Pentanoic acid, 2-hydroxy-3-methyl-, methyl ester	1.22	Ethylbenzene	1.35
1-Butanol, 3-methyl-	1.20	2-Butenal, 2-methyl-, (E)-	1.25
1-Hexene, 4-methyl-	1.19	2-Butenal, 2-methyl-	1.24
1-Butanol, 2-methyl-	1.19	D-Limonene	1.13
Spiro[2,4]hepta-4,6-diene	1.18	1-Pentanol	1.11
2-Butenal, 2-methyl-, (E)-	1.15	Bicyclo[4.1.0]heptan-3-ol,4,7,7-trimethyl-,(1 α ,3 α ,4 α ,6 α)-	1.09
Hexanal	1.13	Ethanedioic acid, dibutyl ester	1.08
D-Limonene	1.12	2,3-Butanediol, [R-(R*,R*)]-	1.07
2-Butenal, 2-methyl-	1.11	Spiro[2,4]hepta-4,6-diene	1.07
Ethanedioic acid, dibutyl ester	1.07	Hexanal	1.06
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	1.03	Benzenemethanol, .alpha.-(1-ethenylpentyl)-.alpha.-methyl-	1.04
2,3-Butanediol, [R-(R*,R*)]-	1.00	2-Heptanol, 3-methyl-	1.03
HB		SX	
Compounds	VIP	Compounds	VIP
D-Limonene	1.57	Pentanoic acid, 3-methyl-, methyl ester	1.51
Pentanoic acid, 2-hydroxy-3-methyl-, methyl ester	1.56	2-Butenal, 2-methyl-, (E)-	1.49
2,3-Butanediol, [R-(R*,R*)]-	1.55	2-Butenal, 2-methyl-	1.49
Pentanoic acid, 3-methyl-, methyl ester	1.54	sec-Butyl acetate	1.47
1-Hexene, 4-methyl-	1.51	D-Limonene	1.44
1-Butanol, 2-methyl-	1.50	1-Pentanol	1.42
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	1.43	Formic acid, hexyl ester	1.38
1-Butanol, 3-methyl-	1.36	2(3H)-Furanone, dihydro-4,5-dimethyl-	1.31
Hexanal	1.28	1-Butanol, 2-methyl-	1.23
2(3H)-Furanone, dihydro-4,5-dimethyl-	1.27	1-Hexene, 4-methyl-	1.23
sec-Butyl acetate	1.19	Ethanedioic acid, dibutyl ester	1.22
Formic acid, hexyl ester	1.05	Benzaldehyde	1.09
2-t-Butyl-5-hydroxymethyl-5-methyl-[1,3]dioxolan-4-one	1.00	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	1.04
		Butyric acid, 2-pentadecyl ester	1.03

3 结论

本研究以云南大理、新疆和田、河北赞皇和陕西商洛四个产区共 12 种核桃样品为研究对象，采用 HS-SPME-GC-MS 技术分析其挥发性香气成分，并结合多元统计分析和 ROAV 评价筛选关键呈香物质。共鉴定出醇类、醛类、酯类、芳香烃类、烯炔类和杂环化合物 6 类挥发性物质，其中醛类相对含量最高，占 37.2%。PCA 结果显示，12 种核桃样品可分为三类，表明不同品种间挥发性香气组成存在明显差异。OPLS-DA 分析进一步筛选出 9 种 VIP 值大于 1 的差异挥发性化合物，结合 ROAV 分析可知，己醛是主导核桃生油脂香、苹果香和青草香的重要呈香物质。

本研究明确了不同产区及不同品种核桃的香气组成差异和关键呈香物质，可为核桃品种鉴别、产地溯源、品

质评价及加工工艺优化提供理论依据。后续研究可结合 GC-O 和感官评价进一步验证关键香气物质的感官贡献,并探讨加工工艺对核桃香气品质的影响。

参考文献

- [1] BAO C, CHEN H, ZHOU H, et al. Transcriptomic and metabolomic analysis clarify the molecular mechanisms underlying the formation of sexual and apomictic Persian walnut (*Juglans regia* L.) embryos [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2025, 16: 1567247.
- [2] ZHAN Y, MA M, CHEN Z, et al. A review on extracts, chemical composition and product development of walnut *diaphragma juglandis fructus* [J]. *Foods*, 2023, 12(18): 3379.
- [3] HU Y, NI C, WANG Y, et al. Research progress on the preparation and function of antioxidant peptides from walnuts [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(19): 14853.
- [4] SUN L, QI Y, MENG M, et al. Comparative study on the volatile organic compounds and characteristic flavor fingerprints of five varieties of walnut oil in northwest china using headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Molecules*, 2023, 28(7): 2849.
- [5] MOHAMMED T, RAHMAN H, OMER S. Phytochemical analysis and in vivo toxicity study of extracted walnut oil in sprague dawley rats [J]. *Natural Product Communications*, 2024, 19(8): 1-11.
- [6] ZAMANIBAHRAMABADI E, AFSHAR H, REZANEJAD F. Chemical constituents of green peel of Persian walnut (*Juglans regia* L.) fruit [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, 14(21): 27519-27524.
- [7] GAO P, LIU R J, JIN Q Z, et al. Effects of processing methods on the chemical composition and antioxidant capacity of walnut (*Juglans regia* L.) oil [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 135: 109958.
- [8] MATEŞ L, BANC R, ZAHARIE F A, et al. Mechanistic insights into the biological effects and antioxidant activity of walnut (*Juglans regia* L.) Ellagitannins: A Systematic Review [J]. *Antioxidants*, 2024, 13(8): 974.
- [9] 赵慧博,邓健康,路敏,等.水酶法提取核桃油过程中不同破碎方式对核桃油品质的影响[J].现代食品科技,2023,39(2):272-279.
- [10] 李继萍.核桃发展前景初探[J].食品工程,2006,2:21-22.
- [11] XI B, ZHANG J, XU X, et al. Characterization and metabolism pathway of volatile compounds in walnut oil obtained from various ripening stages via HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. *Food Chemistry*, 2024, 435: 137547.
- [12] DENG J, ZHAO H, QI B, et al. Volatile characterization of crude and refined walnut oils from aqueous enzymatic extraction by GC-IMS and GC-MS [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2024, 17(1): 105404.
- [13] GUO C, WANG M, SU B, et al. Effect of fixation on quality characteristics and volatile organic compounds in dried walnuts [J]. *LWT*, 2025, 232: 118464.
- [14] SUN L, WANG G, QI Y, et al. Comprehensive characterization of physicochemical quality and volatile organic compounds of walnut oil under different treatment conditions based on HS-GC-IMS and chemometrics [J]. *Food Chemistry Advances*, 2025, 9: 101141.
- [15] LI Y, LYU S, GAO C, et al. Comparative analysis of aroma profiles in walnut, pecan and hickory nuts during the roasting process using E-nose, HS-SPME-GC-MS, and HS-GC-IMS [J]. *LWT*, 2024, 210: 116810.
- [16] 李萍萍,王丽,黎礼谦,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术解析三种加工工艺对椒香茶挥发性物质影响[J].分析测试技术与仪器,2026,32(2):115-125.
- [17] YUAN Y, LIU X, JIANG J, et al. Comparative analysis of drying methods for fresh in-hull walnuts: Impact on sensory quality, physical and chemical properties and flavor characteristics [J]. *LWT*, 2025, 223:117675.
- [18] 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.
- [19] LI W, QIN Y, GONG J, et al. Comparative analysis of physicochemical properties, flavor compounds, and metabolites among three major cultivated walnut (*Juglans sigillata* Dode) varieties in China Yunnan [J]. *LWT*, 2024, 212: 117003.
- [20] OKATAN V, GÜNDEŞLİ M, KAFKAS N, et al. Phenolic compounds, antioxidant activity, fatty acids and volatile profiles of 18 different walnut (*Juglans regia* L.) cultivars and genotypes [J]. *Erwerbs-Obstbau*, 2022, 64(2): 247-260.
- [21] 王阳,佟伟,王文辉,等.辽宁鞍山不同产区南果梨果实香气成分分析[J].中国果树,2023,(10):19-28+57+142.
- [22] 旦艺豪,蒋梓烨,刘燕,等.黔北不同茶产区绿茶感官品质及香气成分分析[J].食品研究与开发,2025,46(4):155-161.
- [23] XUE L C, YANG D Z, NAN Z, et al. HS-GC-IMS and HS-SPME/GC-MS coupled with E-nose and E-tongue reveal the flavors of raw

- milk from different regions of China [J]. Current Research in Food Science, 2024, 8: 100673.
- [24] FARNETI B, KHOMENKO I, KHOMENKO I, et al. Exploring blueberry aroma complexity by chromatographic and direct-injection spectrometric techniques [J]. Frontiers in Plant Science, 2017, 8: 8617.
- [25] ZHU Y, XU J, WANG G, et al. Integrated metabolome and transcriptome analyses provides insights into ovule abortion in *Camellia oleifera* [J]. Plants, 2025, 14(4): 613.
- [26] BŁASZKIEWICZ J, NOWAKOWSKA-BOGDAN E, BARABOSZ K, et al. Effect of green and roasted coffee storage conditions on selected characteristic quality parameters [J]. Scientific Reports, 2023, 13(1): 6447.
- [27] 陈佳威,秦燕飞,孙建平.不同产区‘马瑟兰’干红与桃红葡萄酒香气成分分析[J].中国酿造,2025,44(4):104-111.
- [28] 焦海珍,李乐,田双红,等.4个黄金茶品种(系)绿茶和红茶香气品质特征及关键香气成分研究[J].茶叶科学,2025,45(6):931-942.
- [29] 薛靖侨,张晓颖,李斌,等.基于 GC-MS/GC-IMS 联用技术的不同品种草莓特征香气物质解析[J].食品工业科技,2026,47(16):313-322.
- [30] ZHENG A R, WEI C K, WANG M S, et al. Characterization of the key flavor compounds in cream cheese by GC-MS, GC-IMS, sensory analysis and multivariable statistics [J] Current Research in Food Science, 2024, 8: 100772.
- [31] GRILO F, WANG S. Walnut (*Juglans regia* L.) volatile compounds indicate kernel and oil oxidation [J] Foods, 2021, 10(2): 329.
- [32] ELMORE J, NISYRIOS I, MOTTRAM D. Analysis of the headspace aroma compounds of walnuts (*Juglans regia* L.) [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2005, 20(5): 501-506.
- [33] ABDALLAH I B, TLILI N, MARTINEZ-FORCE E, et al. Content of carotenoids, tocopherols, sterols, triterpenic and aliphatic alcohols, and volatile compounds in six walnuts (*Juglans regia* L.) varieties [J]. Food Chemistry, 2015, 173: 972-978.
- [34] SUN L, QI Y, MENG M, et al. Comparative study on the volatile organic compounds and characteristic flavor fingerprints of five varieties of walnut oil in Northwest China using headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Molecules, 2023, 28(7): 2949.
- [35] 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): C199-C204.
- [36] HAO J, XU X, 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.
- [37] LIU B, CHANG Y, SUI X, et al. Characterization of predominant aroma components in raw and roasted walnut (*Juglans regia* L.) [J] Food Analytical Methods, 2022, 15(3): 717-727.
- [38] GU W, WEI Y, FU X, et al. HS-SPME/GC × GC-TOFMS-based flavoromics and antimicrobial properties of the aroma components of *Zanthoxylum motuoense* [J]. Foods, 2023, 12(11): 2225.
- [39] 王文治,米艳华,陈璐,等.基于 HS-SPME-GC-MS 技术比较分析 3 个品种花椒叶挥发性成分[J].食品工业科技,2026,47(10):301-310.
- [40] AHMAD A, SHARMA R. Comparative analysis of herbal and allopathic treatment systems [J]. European Journal of Molecular & Clinical Medicine, 2020, 7(7): 2869-2876.