

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2025.02.005

王纪辉, 胡伯凯, 周雯. 基于 HS-SPME-GC-MS 解析核桃雄花挥发性成分 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2025, 47(2): 51-60.

# 基于 HS-SPME-GC-MS 解析核桃雄花挥发性成分

王纪辉<sup>1</sup>, 胡伯凯<sup>1</sup>, 周雯<sup>2</sup>

1. 贵州省核桃研究所/贵州省核桃工程技术研究中心, 贵阳 550005; 2. 贵州省公共资源交易中心, 贵阳 550002

**摘要:** 检测分析核桃雄花的香气组分种类、相对体积分数, 探明核桃雄花的呈香成分及香气特征。以鲜核桃雄花为材料, 采用顶空固相微萃取串联气质技术(HS-SPME-GC-MS)对核桃雄花中挥发性成分进行鉴定和定量分析。结果从核桃雄花中共鉴定出 22 种挥发性成分, 其中胡桃醌、二甲硫醚 2 种化合物占总体积分数的  $62.18\% \pm 2.93\%$ 、醇类占  $19.03\% \pm 1.91\%$ 、烯烃类占  $10.32\% \pm 1.84\%$ 、醛类、酮类及酯类化合物占比较低; 核桃雄花香气主要由芳樟醇、反松香芹醇、2-甲基丙醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、壬醛、十六烷酸乙酯及烯烃类所贡献; 主成分分析将 22 种挥发性化合物归为 2 类。综合显示: 贵州产区核桃雄花香气主要由醇类、醛类和烯烃类成分所构成, 种类最为丰富的烯烃类化合物贡献了突出的水果类气味。

**关键词:** 核桃雄花; 挥发性成分; 顶空固相微萃取串联气质技术

中图分类号: TS255.1

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



文章编号: 1673-9868(2025)02-0051-10

## Analysis the Volatile Components of Walnut Male Flower (*Juglans sigillata*) Based on HS-SPME-GC-MS

WANG Jihui<sup>1</sup>, HU Bokai<sup>1</sup>, ZHOU Wen<sup>2</sup>

1. Guizhou Institute of Walnut/ Guizhou Province Walnut Engineering and Technology Research Center, Guiyang 550005, China;

2. Guizhou Public Resources Trading Center, Guiyang 550002, China

**Abstract:** The types and relative content of aroma components of the walnut (*Juglans sigillata*) male flowers were detected and analyzed to explore the fragrant composition and aroma characteristics of walnut

收稿日期: 2024-02-05

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2022]重点014号, 黔科合平台人才[2019]5202号); 贵州省林业科研项目(黔林科合J字[2024]11号); 贵州省木本粮油加工科技创新人才团队项目(黔科合平台人才[2020]5003)。

作者简介: 王纪辉, 硕士, 主要从事经济林加工研究。

通信作者: 周雯, 硕士, 经济师。

male flowers. Walnut male flower of Guizhou region was used as the research object. We applied head space solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) to analyze and identify volatile substances. 22 volatile components were identified from walnut male flowers, among which two compounds of juglone and dimethyl sulfide accounted for  $62.18\% \pm 2.93\%$  of the total content, and alcohols and olefin accounted for  $19.03\% \pm 1.91\%$  and  $10.32\% \pm 1.84\%$  of total content respectively, while the contents of aldehydes, ketones and esters were low. The aroma of walnut male flowers is mainly contributed by linalool, trans-pinocarveol, 2-methyl-propanal, 2-methyl butanal, 3-methyl butanal, nonanal, palmitic acid ethyl ester and olefin compounds. Principal component analysis classified 22 volatile compounds into the 2 categories. The aroma volatiles of walnut male flowers in Guizhou region was mainly composed of alcohols, aldehydes and alkenes. The most abundant olefin compounds species contributed to the prominent fruit odor.

**Key words:** walnut male flower; volatile components; HS-SPME-GC-MS

核桃是贵州地区重要的扶贫经济林树种,核桃雄花穗是核桃树的副产物。核桃雄花被贵州当地百姓叫做长寿菜、龙须菜<sup>[1-2]</sup>,隶属胡桃科(Juglandaceae)中的胡桃属(*Juglans*)植物核桃(*Juglans regia* L.)花序。在贵州毕节威宁、赫章等地区,当地百姓将其雄花辅以佐料进行炒制,作为贵州本地一种特色蔬菜用来招待客人,熟制的核桃雄花清香扑鼻、清脆爽口,并略带涩味<sup>[3]</sup>。此外,贵州当地农户在制作泡菜时常常辅以干净核桃雄花用以增加泡菜的风味和口感。核桃雄花除了食用以外,在功能性方面也具有一定的研究价值。据文献报道,部分学者将核桃雄花用于食品的贮藏保鲜,可提高水果和蔬菜的贮藏期<sup>[4]</sup>。核桃雄花采摘后极易褐变,说明核桃雄花中含有酚类物质,酚类物质在提高免疫力、维持机体活性氧代谢平衡及清除自由基等方面具有一定的应用前景<sup>[5]</sup>。核桃雄花在贵州当地有用作药、食两用的传统,是一种天然的营养保健食品资源,因此核桃雄花在森林食品开发方面具有很大的前景<sup>[6]</sup>。目前核桃雄花的呈香成分尚不明确,所以研究贵州产区核桃雄花中香气成分的种类及其体积分数,对核桃雄花深加工产业及系列产品的研发等具有重要的指导意义。

目前核桃雄花的研究已见部分报道,李桂香等<sup>[7]</sup>将核桃花粗粉用乙酸乙酯超声提取后共鉴定出 29 种挥发性成分;杨犇<sup>[8]</sup>从核桃花絮中提取鉴定了 34 种化合物,说明核桃雄花香气成分种类和体积分数在品种间差异较大,而且同一品种在不同产地间香气成分也存在差异。陈静等<sup>[9]</sup>发现不同生长期铁核桃雄花营养成分明显不同,盛果期铁核桃雄花中的粗蛋白、脂肪、可溶性糖、淀粉等常规营养成分及钾、锌元素和总氨基酸、必需氨基酸含量明显高于初果期,但 Fe、Mn、Cu 含量及抗坏血酸、总酚、总黄酮含量和抗氧化能力均显著低于初果期雄花,结果表明,盛果期和初果期‘黔核 7 号’雄花可分别作为常规产品和保健型产品进行开发利用。由此可见,前人主要围绕核桃雄花营养成分及核桃花期特性开展研究工作,而关于核桃雄花香气的定量研究及呈香成分研究鲜见报道。本研究以贵州本地泡核桃雄花为研究对象,采用顶空固相微萃取串联气质技术(headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)提取检测,解析核桃雄花的香气成分,了解贵州产区泡核桃雄花香气的特性,以为核桃雄花相关衍生产品的开发提供参考<sup>[10]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

2020 年 4 月中旬在贵州省核桃研究所良种基地选择 3 株健壮且正常开花、树龄 10 年的核桃树单株为

对象, 在晴朗日下午 14:30 从每株核桃树上、中、下 3 个部位的阴阳面分别采集大小相同、无病虫害、形态完整的盛花期核桃雄花穗 3 朵, 经贵州省核桃研究所孙建昌研究员鉴定为泡核桃雄花穗 (*Juglans sigillata*); 样品采集后立即用液氮速冻, 置于超低温冰箱 ( $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 待测。

无水乙醇和氯化钠(色谱纯), 国药集团化学试剂有限公司; HP6890/5975C GC/MS 联用仪, 美国安捷伦公司。

## 1.2 核桃雄花挥发性成分测定

### 1.2.1 进样方法

按照 Lauriezo 等<sup>[11]</sup>方法对核桃雄花进行 HS-SPME-GC-MS 分析。精确称取 1.5 g 混匀核桃雄花鲜样置于 25 mL 的顶空进样瓶中。将 DVB/CAR/PDMS 型萃取头于  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下进行 20 min 活化后, 在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  平板加热下进行 60 min 顶空萃取, 将萃取头置于 GC 进样口中进行 3 min 解吸。

### 1.2.2 气相条件

GC-MS 条件: AgilentHP-5MS 毛细管色谱柱 ( $60\text{ m}\times 0.25\text{ mm}$ ,  $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ); 升温程序: 初始温度  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  维持 2 min, 然后以  $3.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 再以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至  $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 维持 60 min。设置  $1.0\text{ mL}/\text{min}$  为载气(He)流速, 且不分流<sup>[12]</sup>。

### 1.2.3 质谱条件

电子电离源(EI); 设置  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  为接口温度、 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  为四极杆温度、 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  为离子源温度;  $70\text{ eV}$  为电子能量;  $29\sim 500\text{ m}/z$  为质量扫描范围。

### 1.2.4 定性定量分析

定性分析: 挥发性化合物峰的检测和峰对齐以及峰矫正借助 Mzmine2 完成, 解卷积通过 AMDIS 完成, 自动峰识别借助 Agilent ChemStation 软件完成。挥发性化合物的峰通过 AMDIS 和 ChemStation 完成识别后再进行 NIST14 比对, 数据处理过程中以正向匹配大于 800 和反向匹配大于 700 为目标进行挥发性化合物的峰过滤和保留, 将峰宽上下 5% 时间窗口内的经两种方法辨别和鉴定一致的化合物筛选出来, 再通过 RI(保留指数法)对软件鉴定结果进行 2 次筛选。挥发性化合物的定性以人工谱图解析以及标样质谱图比对相结合的方式鉴定<sup>[12]</sup>。

定量分析: 保留时间的校正采用正构烷烃的实际测量值, 以 NIST 17 数据库对 HS-SPME-GC-MS 测定的结果进行检索, 通过峰面积归一化法对挥发性成分匹配度在 80% 以上的化学成分进行相对体积分数测定<sup>[13]</sup>。

## 1.3 数据统计分析

试验进行 3 次, 结果以  $\bar{x}\pm s$  表示。采用 SPSS 19.0 对降维因子进行主成分分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 核桃雄花挥发性风味化合物分析

由图 1 至图 3 和表 1 可知, 采用 HS-SPME-GC-MS 从核桃雄花中共鉴定出 22 种挥发性成分, 其中醇类物质 3 种、醛类物质 5 种、酮类物质和酯类物质各 1 种、烯烃类物质 10 种、其他类物质 2 种。核桃雄花中主要的风味化合物是醇类化合物, 具有植物香气, 阈值通常较高, 阈值偏低的是不饱和醇; 碳链越长, 其香气越浓郁<sup>[12]</sup>。醇类对雄花香气贡献占比为  $19.03\%\pm 1.91\%$ , 乙醇浓度最高, 为  $17.52\%\pm 1.78\%$ , 芳樟醇和反松香芹醇浓度较低, 分别为  $1.25\%\pm 0.09\%$  和  $0.26\%\pm 0.04\%$ , 在辣椒和花椒以及姜等香辛料中是较为常见的风味物质, 主要突出花香气味<sup>[14]</sup>。

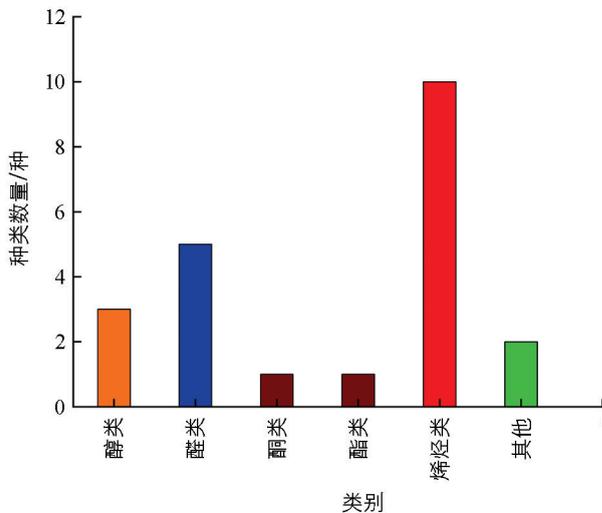


图 1 核桃雄花穗中化合物种类数量

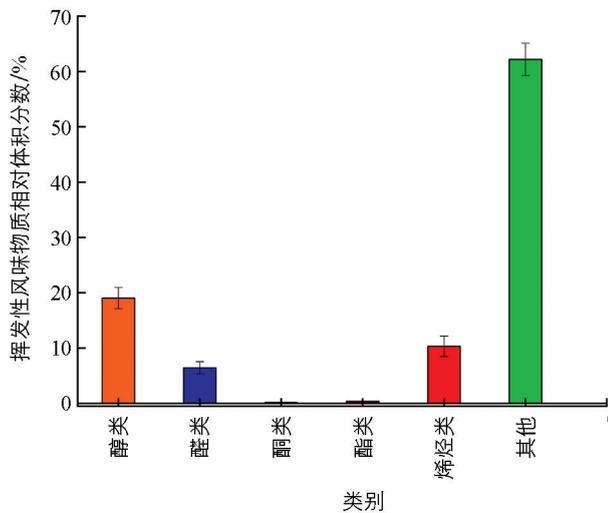


图 2 核桃雄花穗中化合物的相对体积分数

核桃雄花中的醛类化合物气味浓烈,不同碳位数的醛类化合物其气味大不相同。一般而言,低碳位数醛类刺激性气味较为突出、中碳位数醛类具有油脂味、高碳位数醛类具有柑橘皮的香味<sup>[15]</sup>。醛类化合物对雄花香气贡献占比为  $6.43\% \pm 1.11\%$ ,除乙醛外,另外 4 种主要醛类的碳原子为 4~9 个,是直链醛,主要贡献清香和坚果香以及脂香<sup>[16]</sup>。乙醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛的相对体积分数较高,分别为  $1.50\% \pm 0.12\%$ 、 $1.03\% \pm 0.10\%$ 、 $2.85\% \pm 0.77\%$ 。壬醛主要来自油酸氧化,具有脂肪、柑橘和青草的味道。

不饱和脂肪酸因受热而发生热氧化反应、不饱和脂肪酸降解、氨基酸降解等因素均会产生酮类化合物<sup>[16-17]</sup>。具有甜的花香、果香特征的酮类化合物只占一部分,随碳链增加,呈现出强烈的花香特征<sup>[18]</sup>。核桃雄花中仅检测出 1 种酮类,为松油酮,相对体积分数较低。酯质因发生氧化产生醇和游离脂肪酸,是产生酯类化合物的主要途径,一般具有水果香气、有甜味<sup>[18]</sup>,在核桃雄花中仅检测出 1 种酯类化合物,为十六烷酸乙酯。

烯炔类是因脂肪酸烷氧自由基发生均裂而产生的一类感知阈值较高的化合物,在气味贡献方面作用不大<sup>[18]</sup>,然而个别烯炔类对雄花气味的贡献作用突出<sup>[19]</sup>。香辛料中如花椒、橘皮、辣椒以及八角、茴香中烯炔类物质种类较为丰富<sup>[20]</sup>,其中  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、柠檬烯赋予松脂味、柑橘味、薄荷甜味<sup>[21]</sup>。核桃雄花中烯炔类化合物相对体积分数为  $10.32\% \pm 1.84\%$ ,其中  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、石竹烯、 $\Delta$ -杜松烯相对体积分数较高,分别为  $1.36\% \pm 0.24\%$ 、 $1.56\% \pm 0.35\%$ 、 $2.70\% \pm 0.87\%$ 、 $2.57\% \pm 0.13\%$ 。

核桃雄花中也产生含硫类物质和其他物质,胡桃醌和二甲硫醚在挥发性成分中占比为  $62.18\% \pm 2.93\%$ 。雄花中含硫类物质一般感知阈值较低,但气味较强。大蒜和韭菜以及洋葱等刺激性气味在含硫类

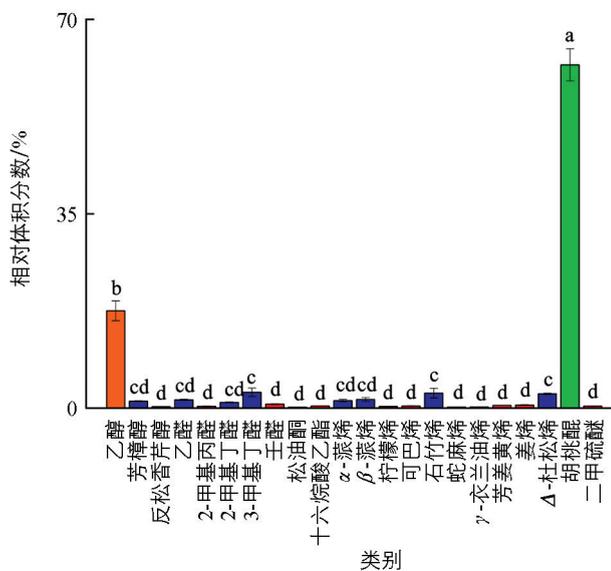


图 3 核桃雄花穗中挥发性物质种类及相对体积分数

物质中较为常见<sup>[21]</sup>。

表 1 核桃雄花样品中挥发性成分

序号	挥发性成分	分子式	保留时间/min	相对体积分数/%
	醇类			19.03±1.91
1	乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	4.22	17.52±1.78
2	芳樟醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	23.17	1.25±0.09
3	反松香芹醇	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	25.02	0.26±0.04
	醛类			6.43±1.11
4	乙醛	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	4.03	1.50±0.12
5	2-甲基丙醛	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	4.88	0.33±0.07
6	2-甲基丁醛	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	6.37	1.03±0.10
7	3-甲基丁醛	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	6.18	2.85±0.77
8	壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	23.36	0.72±0.06
	酮类			0.16±0.01
9	松油酮	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	26.04	0.16±0.01
	酯类			0.38±0.04
10	十六烷酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	49.83	0.38±0.04
	烯烃类			10.32±1.84
11	α-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	15.77	1.36±0.24
12	β-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	17.71	1.56±0.35
13	柠檬烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	20.07	0.30±0.05
14	可巴烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	34.64	0.39±0.06
15	石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	36.34	2.70±0.87
16	蛇麻烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	37.58	0.19±0.01
17	γ-衣兰油烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	38.31	0.20±0.03
18	芳姜黄烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	38.43	0.49±0.05
19	姜烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	38.84	0.56±0.07
20	Δ-杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	39.92	2.57±0.13
	其他			62.18±2.93
21	胡桃醌	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	39.54	61.82±2.89
22	二甲硫醚	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	4.59	0.36±0.04

由图 4 可以看出, 22 种挥发性成分中以胡桃醌、乙醇、3-甲基丁醛、石竹烯、Δ-杜松烯 5 种挥发性化合物方向的雷达线较为突出, 说明这 5 种挥发性化合物的体积分数在核桃雄花众多化合物中占比较高, 分别为 61.82%±2.89%、17.52%±1.78%、2.85%±0.77%、2.70%±0.87%、2.57%±0.13%。

## 2.2 核桃雄花挥发性化合物主成分

### 2.2.1 主成分分析

为规避各变量之间可能存在的错综复杂的关系, 采用因子分析法对核桃雄花中挥发性成分进行分析, 公因子提取方法采用主成分分析法。由表 2 可知, 特征值大于 1 的主成分有 2 个, 这 2 个主成分的累积方

差贡献率达到 100%，可见核桃雄花中主要挥发性成分可以用  $PC_1$ 、 $PC_2$  两个主成分来表示。 $PC_1$ 、 $PC_2$  涵盖了原始变量中的绝大部分信息，降维目的得以达到<sup>[22-23]</sup>。碎石图可以进一步反应主成分的筛选，由图 5 可知，前 2 个点连成的曲线坡度较陡，曲线斜率相对较大，从第 2 个点至 3 个点以后连成的曲线走势较为平缓，曲线坡度远不如前者，而且曲线的斜率相对较小。碎石图说明当某个特征根较前一特征根的值出现较大下降、而这个特征根较小、其后面的特征根变化不大时，说明添加相应于该特征根的因素只能增加很少的信息，所以前几个特征根就是应抽取的公共因素。

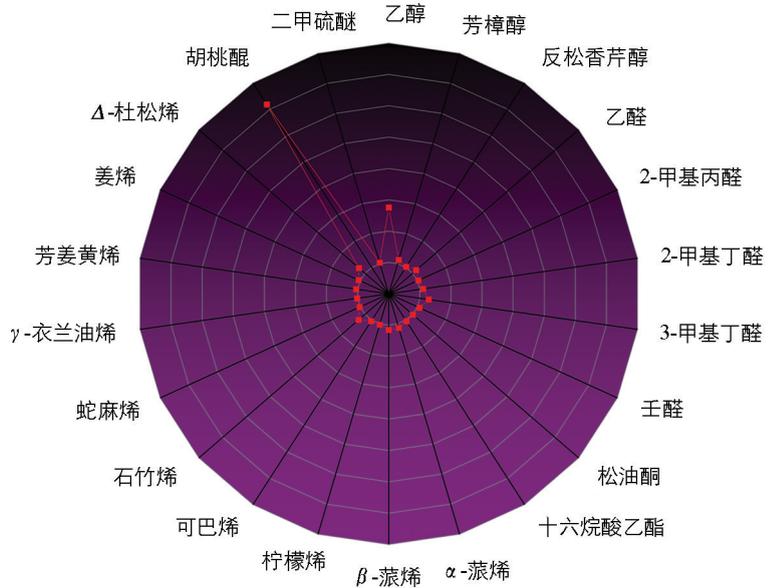


图 4 核桃雄花挥发性成分雷达图

表 2 主成分分析结果

成分	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%
1	18.99	86.32	86.32
2	3.01	13.68	100.00
3	1.061E-15	4.825E-15	100.00
4	5.734E-16	2.607E-15	100.00
5	4.243E-16	1.929E-15	100.00
6	3.522E-16	1.601E-15	100.00
7	2.931E-16	1.332E-15	100.00
8	2.333E-16	1.060E-15	100.00
9	1.517E-16	6.894E-16	100.00
10	7.573E-17	3.442E-16	100.00
11	5.148E-17	2.340E-16	100.00
12	1.897E-17	8.624E-17	100.00
13	-4.768E-18	-2.167E-17	100.00
14	-3.851E-17	-1.751E-16	100.00
15	-8.158E-17	-3.708E-16	100.00
16	-1.615E-16	-7.340E-16	100.00
17	-1.973E-16	-8.970E-16	100.00
18	-2.111E-16	-9.595E-16	100.00
19	-3.636E-16	-1.653E-15	100.00
20	-4.199E-16	-1.909E-15	100.00
21	-5.636E-16	-2.562E-15	100.00
22	-1.292E-15	-5.874E-15	100.00

2.2.2 因子分析

各变量和主成分之间的相关系数在载荷值上得以体现, 各变量与主成分的正/负相关采用+/-表示, 指标与主成分关联程度用载荷值的绝对值呈现, 映射主成分上指标的载荷程度<sup>[24]</sup>。由表 3 可以看出, 全部测定成分都能够被两个主成分较好地解释。因子对应特征值开平方根后的值被各指标变量的主成分载荷相除, 即为各指标所对应特征向量系数, 其中第 1 个主成分  $PC_1 = 0.04 X_1 - 0.22 X_2 + 0.23 X_3 + 0.22 X_4 - 0.23 X_5 - 0.20 X_6 - 0.23 X_7 - 0.23 X_8 + 0.23 X_9 + 0.23 X_{10} + 0.23 X_{11} + 0.23 X_{12} + 0.20 X_{13} - 0.23 X_{14} - 0.19 X_{15} + 0.22 X_{16} + 0.22 X_{17} + 0.21 X_{18} - 0.23 X_{19} - 0.13 X_{20} + 0.23 X_{21} + 0.22 X_{22}$ ; 第 2 主成分  $PC_2 = 0.57 X_1 + 0.13 X_2 + 0.17 X_4 - 0.07 X_5 - 0.27 X_6 - 0.03 X_7 - 0.09 X_8 - 0.06 X_9 + 0.04 X_{11} - 0.01 X_{12} - 0.29 X_{13} + 0.06 X_{14} + 0.34 X_{15} + 0.19 X_{16} - 0.14 X_{17} + 0.21 X_{18} + 0.09 X_{19} + 0.47 X_{20} + 0.04 X_{21} + 0.11 X_{22}$ 。

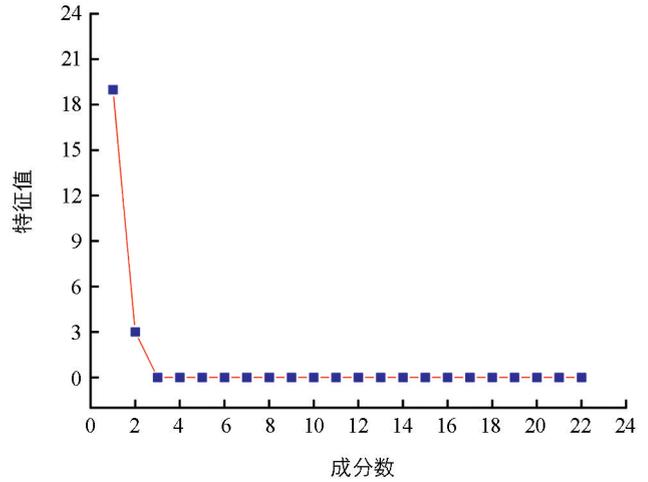


图 5 主成分碎石图

表 3 因子载荷及特征向量

指标	PC <sub>1</sub>		PC <sub>2</sub>	
	载荷	特征向量	载荷	特征向量
乙醇(X <sub>1</sub> )	0.19	0.04	0.98	0.57
芳樟醇(X <sub>2</sub> )	-0.98	-0.22	0.22	0.13
反松香芹醇(X <sub>3</sub> )	1.00	0.23	0.005	0.00
乙醛(X <sub>4</sub> )	0.95	0.22	0.30	0.17
2-甲基丙醛(X <sub>5</sub> )	-0.99	-0.23	-0.12	-0.07
2-甲基丁醛(X <sub>6</sub> )	-0.88	-0.20	-0.47	-0.27
3-甲基丁醛(X <sub>7</sub> )	-1.00	-0.23	-0.06	-0.03
壬醛(X <sub>8</sub> )	-0.99	-0.23	-0.15	-0.09
松油酮(X <sub>9</sub> )	0.99	0.23	-0.11	-0.06
十六烷酸乙酯(X <sub>10</sub> )	1.00	0.23	0.01	0.00
α-蒎烯(X <sub>11</sub> )	1.00	0.23	0.06	0.04
β-蒎烯(X <sub>12</sub> )	1.00	0.23	-0.01	-0.01
柠檬烯(X <sub>13</sub> )	0.87	0.20	-0.50	-0.29
可巴烯(X <sub>14</sub> )	-1.00	-0.23	0.10	0.06
石竹烯(X <sub>15</sub> )	-0.81	-0.19	0.59	0.34
蛇麻烯(X <sub>16</sub> )	0.94	0.22	0.33	0.19
γ-衣兰油烯(X <sub>17</sub> )	0.97	0.22	-0.24	-0.14
芳姜黄烯(X <sub>18</sub> )	0.93	0.21	0.36	0.21
姜烯(X <sub>19</sub> )	-0.99	-0.23	0.15	0.09
Δ-杜松烯(X <sub>20</sub> )	-0.58	-0.13	0.81	0.47
胡桃醌(X <sub>21</sub> )	1.00	0.23	0.06	0.04
二甲硫醚(X <sub>22</sub> )	0.98	0.22	0.19	0.11

由图 6 可知, 22 种挥发性风味化合物分布在 4 个象限,  $X_1$ 、 $X_4$ 、 $X_{10}$ 、 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{16}$ 、 $X_{18}$ 、 $X_{21}$ 、 $X_{22}$  分布在第 1 象限, 以乙醇、乙醛、酯类、烯烃类及其他化合物为主。 $X_2$ 、 $X_{14}$ 、 $X_{15}$ 、 $X_{19}$ 、 $X_{20}$  分布在第 2 象限, 以芳樟醇、烯烃类化合物为主。 $X_5$ 、 $X_6$ 、 $X_7$ 、 $X_8$  分布在第 3 象限, 以醛类化合物为主。 $X_3$ 、 $X_9$ 、 $X_{13}$ 、 $X_{17}$  分布在第 4 象限, 以反松香芹醇、松油酮及烯烃类化合物为主。 $X_4$ 、 $X_{10}$ 、 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{16}$ 、 $X_{18}$ 、 $X_{21}$ 、 $X_{22}$ 、 $X_3$ 、 $X_9$ 、 $X_{13}$ 、 $X_{17}$ 、 $X_2$ 、 $X_5$ 、 $X_6$ 、 $X_7$ 、 $X_8$ 、 $X_{14}$ 、 $X_{19}$  在  $PC_1$  上贡献较高,  $PC_1$  与这 19 种挥发性成分相关性较强, 在气味上主要以松木、针叶、松树味、松脂味、松节油味、柑橘、薄荷为主, 附带有辛辣味<sup>[21]</sup>。 $X_1$ 、 $X_{15}$ 、 $X_{20}$  在  $PC_2$  上贡献较高,  $PC_2$  与这 3 种挥发性成分相关性较强, 在气味上主要以柑橘、樟脑味为主, 附带辛辣<sup>[21]</sup>。

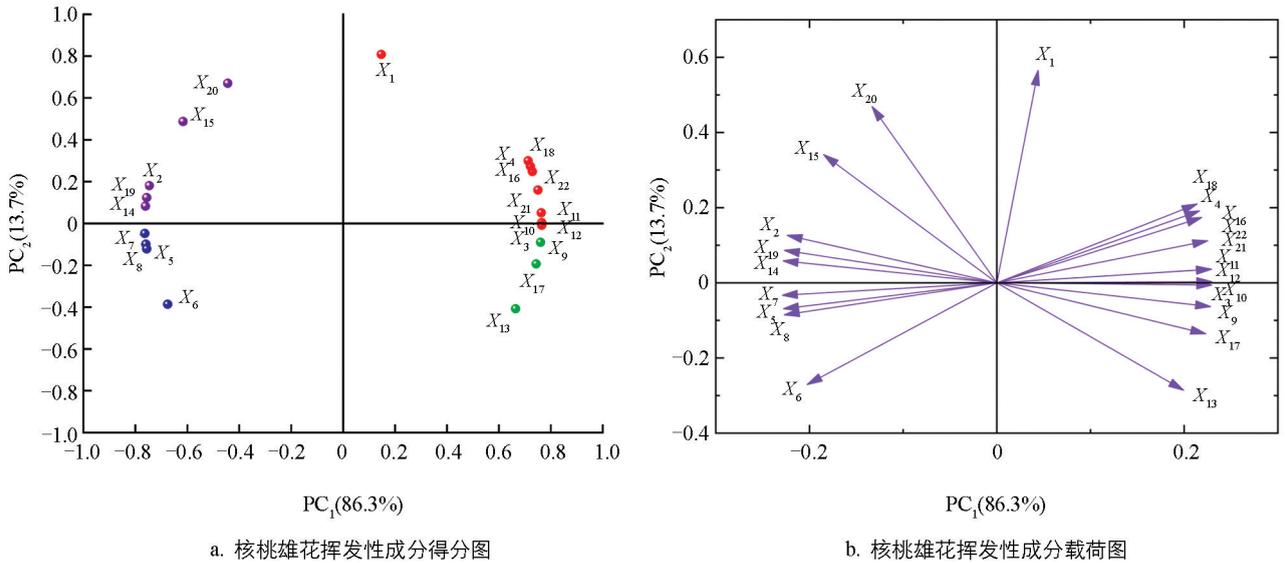


图 6 核桃雄花挥发性物质主成分分析

## 3 讨论与结论

### 3.1 讨论

植物在生长发育过程中所释放的挥发性成分除受自身发育阶段的影响外, 还受制于外部环境因子<sup>[25]</sup>, 其变化调控着花香化合物的种类多少、化合物的含量高低。本研究选择晴天进行采样以规避外部环境因子对核桃雄花挥发性成分的影响, 发现烯烃类在核桃雄花挥发性成分中种类最多, 酮类与酯类最少。在核桃雄花挥发性成分中相对体积分数较高的是醇类、醛类、烯烃类和其他化合物, 较低的是酮类和酯类化合物, 这与部分研究得出的结论一致<sup>[8]</sup>。本研究中体积分数较高的其他芳香族化合物, 主要贡献脂香气味, 醇类主要呈现花香气味, 烯烃类赋予薄荷、松脂及柑橘味, 醛类主要贡献清香、坚果香味。本研究通过 HS-SPME-GC-MS 技术从核桃雄花穗中鉴定出 22 种化合物, 而杨犇<sup>[8]</sup>从核桃花絮中鉴定出 34 种化合物, 究其原因可能与样品种类以及处理方式不同有关。本研究是将核桃雄花穗鲜样用液氮加以研磨后称取一定质量置于顶空进样瓶中进行分析, 杨犇<sup>[8]</sup>是将干制的核桃花絮进行处理提取挥发油后再进行挥发性成分解析, 核桃花絮经过长时间浸泡和乙醚的多次萃取可使其挥发性成分的种类及体积分数得到富集。李桂香等<sup>[7]</sup>利用气相色谱和质谱联用从核桃花中鉴定出 29 种挥发性成分, 与本研究得到的试验结果有一定出入。在样品处理方面, 李桂香等<sup>[7]</sup>是将核桃花阴干后粉碎再加入乙酸乙酯进行超声处理, 而后用 0.22 μm 滤膜对滤液进行过滤和上机分析, 乙酸乙酯能更好地将脂溶性成分溶解出来, 加之超声处理能破坏植物细胞壁, 更有利于细胞内部成分的释放。在品种方面, 李桂香等<sup>[7]</sup>采用的是核桃 (*Juglans regia* L.) 的花序, 而本研究的样品为泡核桃雄花穗 (*Juglans sigillata*)。此外, 本研究与李桂香等<sup>[7]</sup>的研究结果发现了共有的挥发性成分, 共计 7 种, 分别为反松香芹醇、壬醛、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、石竹烯、芳姜黄烯、 $\Delta$ -杜松烯。

本研究与卓志航等<sup>[26]</sup>从核桃树皮中鉴定出的共有成分有  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、石竹烯、胡桃醌, 其中  $\alpha$ -蒎烯、胡桃醌的相对体积分数是其结果的 6.77 倍、8.79 倍; 从核桃叶中鉴定出的共有成分有芳樟醇、壬醛、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、石竹烯、 $\Delta$ -杜松烯、胡桃醌, 其中壬醛、 $\Delta$ -杜松烯、胡桃醌的相对体积分数是其结果的 6.55 倍、2.65 倍、10.04 倍, 说明核桃雄花较之核桃树皮和核桃叶更易发生褐变。李寅珊等<sup>[27]</sup>利用气相色谱和质谱联用从漾濞泡核桃壳中鉴定出 20 种挥发性成分, 与本研究共有的挥发性成分为柠檬烯(1.56%), 而本研究中柠檬烯的体积分数为 0.30%, 是本研究的 5.2 倍。王宏歌等<sup>[28]</sup>以核桃楸外果皮为研究对象, 利用 GC-MS 分析其挥发性成分, 从中共鉴定出 45 种挥发性成分, 与本研究共有的挥发性成分为石竹烯(0.92%)和  $\Delta$ -杜松烯(2.37%)。本研究中石竹烯和  $\Delta$ -杜松烯的相对体积分数分别为 2.70%、2.57%, 是其研究结果的 2.93 倍、1.08 倍; 毛祥忠等<sup>[29]</sup>采用同步蒸馏萃取法、气质联用仪相结合技术对健康的核桃树皮以及核桃树叶的挥发性成分进行了测定, 均鉴定出 35 种化合物, 本研究与其鉴定出的共有挥发性成分共 5 种, 分别为壬醛(0.57%)、石竹烯(8.93%)、 $\alpha$ -蒎烯(1.36%)、 $\beta$ -蒎烯(6.89%)、 $\Delta$ -杜松烯(4.90%)。本研究中 5 种成分的相对体积分数分别为 0.72%、2.70%、1.36%、1.56%、2.57%, 壬醛的相对体积分数是其结果的 1.26 倍,  $\alpha$ -蒎烯的相对体积分数与其研究结果基本一致, 石竹烯、 $\beta$ -蒎烯、 $\Delta$ -杜松烯的相对体积分数均高于本研究。综上可知, 相同的核桃品种同一器官中的挥发性成分种类和体积分数也存在差异, 这与处理方法、地域、所处的海拔高度及物候因素有很大关系。此外, 不同的核桃品种不同器官中的挥发性成分种类和体积分数也是不同的, 说明植物中的挥发性成分具有明显的品种及器官特异性。

本研究的结果表明, 核桃雄花穗中胡桃醌的体积分数较高, 而卓志航等<sup>[26]</sup>从核桃树皮和核桃叶中鉴定出来的胡桃醌的体积分数均低于本研究, 说明胡桃醌具有明显的器官差异性。经查阅文献资料发现胡桃醌具有抗菌作用和化感作用, 因此利用核桃雄花穗提取胡桃醌研发制成抗菌剂和植物除草剂具有一定的市场前景。此外, 核桃雄花穗落地或采摘以后极易褐变, 这可能和其高体积分数的胡桃醌密切相关。据文献报道, 胡桃醌结构中存在 1 个酚羟基, 属于酚类化合物, 这进一步说明了核桃雄花穗采摘后易于发生褐变的原因<sup>[30-31]</sup>。

### 3.2 结论

贵州产区泡核桃雄花香气主要由醇类、醛类、酮类、酯类、烯炔类和其他成分构成, 醇类、醛类、酯类和烯炔类化合物贡献了突出的水果类气味, 烯炔类化合物是泡核桃雄花香气的重要贡献成分, 可将其纳入后续评价其香气质量的重要指标。后续研究可结合非靶或者靶向对核桃雄花中的成分做进一步的探索, 或开展同一核桃单株上不同器官间的挥发性成分的差异研究等。

### 参考文献:

- [1] 王纪辉, 何佳丽, 耿阳阳, 等. 基于超声效应与 HPLC 分析核桃不同部位多酚含量及组成 [J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版), 2022, 43(5): 55-64.
- [2] 王纪辉, 曾亚军, 侯娜, 等. 曲面响应法优化核桃雄花多酚提取工艺及其组成与抗氧化活性分析 [J]. 南方农业学报, 2022, 53(10): 2997-3008.
- [3] WANG C L, ZHANG W E, PAN X J. Nutritional Quality of the Walnut Male Inflorescences at Four Flowering Stages [J]. Journal of Food and Nutrition Research, 2014, 2(8): 457-464.
- [4] 许治钰. 可食用的核桃雄花序 [J]. 中国林业, 1995(3): 41.
- [5] 杨金枝, 陈锦屏. 核桃资源的综合开发利用 [J]. 食品与药品, 2007, 9(4): 71-73.
- [6] EBRAHIMZADEH M A, NABAVI S F, NABAVI S M. Antihemolytic Activity and Mineral Contents of *Juglans regia* L. Flowers [J]. European Review for Medical and Pharmacological Sciences, 2013, 17(14): 1881-1883.
- [7] 李桂香, 马莎, 崔庆德, 等. GC-MS 分析核桃花中的挥发性成分 [J]. 大理大学学报, 2021, 6(12): 55-58.
- [8] 杨彝. 核桃花絮成分及花絮与核桃叶挥发性成分的对标研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2011.
- [9] 陈静, 王长雷, 张文娥, 等. 不同生长期核桃雄花的营养价值及抗氧化能力 [J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2019, 47(7): 102-108.

- [10] 李凯, 商佳胤, 苏宏, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱质谱法分析红富士葡萄果实香气 [J]. 福建农业学报, 2021, 36(4): 426-432.
- [11] LAURIENZO P, DI STASIO M, MALINCONICO M, et al. De-Hydration of Apples by Innovative Bio-Films Drying [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 97(4): 491-496.
- [12] 李凯峰, 尹玉和, 王琼, 等. 不同马铃薯品种挥发性风味成分及代谢产物相关性分析 [J]. 中国农业科学, 2021, 54(4): 792-803.
- [13] 王鹤潼, 潘泓杉, 王朝, 等. 不同品种金针菇特征挥发性物质的差异分析 [J]. 食品科学, 2021, 42(2): 193-199.
- [14] BILLER E, BOSELLI E, OBIEDZIŃSKI M, et al. The Profile of Volatile Compounds in the Outer and Inner Parts of Broiled Pork Neck Is Strongly Influenced by the Acetic-Acid Marination Conditions [J]. Meat Science, 2016, 121: 292-301.
- [15] 张莹. 几种食用菌风味物质的研究 [D]. 合肥: 安徽农业大学, 2012.
- [16] WANG Y, SONG H L, ZHANG Y, et al. Determination of Aroma Compounds in Pork Broth Produced by Different Processing Methods [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2016, 31(4): 319-328.
- [17] 张凯华, 臧明伍, 张哲奇, 等. 微波复热时间对预制猪肉饼过熟味、脂肪氧化和水分分布特性的影响 [J]. 食品科学, 2020, 41(9): 50-56.
- [18] OLIVARES A, NAVARRO J L, FLORES M. Effect of Fat Content on Aroma Generation during Processing of Dry Fermented Sausages [J]. Meat Science, 2011, 87(3): 264-273.
- [19] EL ADAB S, HASSOUNA M. Proteolysis, Lipolysis and Sensory Characteristics of a Tunisian Dry Fermented Poultry Meat Sausage with Oregano and Thyme Essential Oils [J]. Journal of Food Safety, 2016, 36(1): 19-32.
- [20] AN K J, ZHAO D D, WANG Z F, et al. Comparison of Different Drying Methods on Chinese Ginger (*Zingiber Officinale Roscoe*): Changes in Volatiles, Chemical Profile, Antioxidant Properties, and Microstructure [J]. Food Chemistry, 2016, 197(4): 1292-1300.
- [21] 周慧敏, 张顺亮, 郝艳芳, 等. HS-SPME-GC-MS-O 结合电子鼻对坨坨猪肉主体风味评价分析 [J]. 食品科学, 2021, 42(2): 218-226.
- [22] 刘亚娜, 杨小红, 耿阳阳, 等. 不同野生榛子果实特性及营养成分分析 [J]. 中国粮油学报, 2021, 36(1): 117-122.
- [23] 耿阳阳, 胡伯凯, 王纪辉, 等. 贵州不同地区核桃果实特性分析及加工适宜性分类 [J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(15): 184-192.
- [24] 章辰飞, 谢晓鸿, 汪庆昊, 等. 云锦杜鹃不同花期挥发性成分的 HS-SPME-GC-MS 检测与主成分分析 [J]. 广西植物, 2020, 40(7): 1033-1045.
- [25] NAGHDI BADI H, YAZDANI D, ALI S M, et al. Effects of Spacing and Harvesting Time on Herbage Yield and Quality/Quantity of Oil in Thyme, *Thymus vulgaris* L [J]. Industrial Crops and Products, 2004, 19(3): 231-236.
- [26] 卓志航, 杨伟, 徐丹萍, 等. 云斑天牛寄主核桃树皮及树叶的挥发性成分 [J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2016, 44(5): 205-214.
- [27] 李寅珊, 刘光明, 李冬梅. GC-MS 法鉴定漾濞泡核桃壳中挥发性化学成分 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(25): 15277-15278.
- [28] 王宏歌, 孙墨珑. 核桃楸外果皮挥发性成分的 GC-MS 分析及其抑菌活性 [J]. 江苏农业科学, 2013, 41(3): 272-274.
- [29] 毛祥忠, 李宗波, 杨斌, 等. 西藏簇角缨象天牛取食诱导核桃树皮和树叶挥发性成分的变化 [J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2020, 49(1): 18-23.
- [30] 徐冰涛, 彭雨晴, 张勇. 胡桃醌的提取纯化、生物活性及其在畜禽养殖中应用前景的研究进展 [J]. 饲料工业, 2024, 45(9): 18-22.
- [31] 热萨莱提·伊敏, 热阳古·阿布拉, 古丽巴哈尔·达吾提. 胡桃醌的提取、纯化及应用的研究进展 [J]. 化工技术与开发, 2023, 52(6): 24-27, 34.