

10个品种核桃油品质比较

郑悦雯^{1,2},吴书天¹,沈丹玉¹,莫润宏¹,汤富彬¹,刘毅华¹

(1. 中国林业科学研究院 亚热带林业研究所,杭州 311400; 2. 南京林业大学,南京 210037)

摘要:以山西地区的10个品种核桃为原料,通过溶剂浸提法提取核桃油,分析核桃油的脂肪酸和生育酚组成及含量。结果表明:品种对核桃油中不同脂肪酸含量有不同程度的影响,油酸含量的变异系数最大(变异系数23.32%),顺-11-二十碳烯酸含量变异系数最小(变异系数5.84%);10种核桃油中均未检出 β -生育酚,‘金薄香1号’ γ -生育酚含量最高,为356.44 mg/kg,‘辽宁2号’ γ -生育酚含量最低,为227.63 mg/kg,‘晋龙1号’ α -生育酚含量最高,为13.49 mg/kg,‘辽宁2号’ α -生育酚含量最低,为8.87 mg/kg;通过聚类分析,得出‘金薄香1号’和‘西林3号’均为高 γ -生育酚以及高总生育酚品种;通过主成分分析,得出‘晋龙1号’综合得分最高,‘辽宁2号’综合得分最低。‘晋龙1号’、‘西林3号’、‘晋龙2号’和‘金薄香1号’的综合性状较好,适合在山西地区重点推广。

关键词:核桃;核桃油;脂肪酸;生育酚;聚类分析;主成分分析

中图分类号:TS225.1;TS201.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)10-0047-05

Comparison of the quality of ten walnut oils

ZHENG Yuewen^{1,2}, WU Shutian¹, SHEN Danyu¹, MO Runhong¹,
TANG Fubin¹, LIU Yihua¹

(1. Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Hangzhou 311400, China;
2. Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract:Ten varieties of walnuts in Shanxi were used as raw materials, the walnut oils were obtained by solvent extraction. The compositions and contents of fatty acid and tocopherol of ten walnut oils were analyzed. The results showed that cultivars had different effects on the content of different fatty acids in walnut oils. The variation coefficient of oleic acid was the highest, reaching 23.32%, and the variation coefficient of *cis*-11-icosenoic acid was the lowest, reaching 5.84%. In addition, β -tocopherol was not detected in these walnut oils. The γ -tocopherol content of Jinboxiang No. 1 was the highest, reaching 356.44 mg/kg, and the γ -tocopherol content of Liaoning No. 2 was the lowest, reaching 227.63 mg/kg. The α -tocopherol content of Jinlong No. 1 was the highest, reaching 13.49 mg/kg, and the α -tocopherol content of Liaoning No. 2 was the lowest, reaching 8.87 mg/kg. By cluster analysis, cultivars with high γ -tocopherol and total tocopherol content included Jinboxiang No. 1 and Xilin No. 3. Through principal component analysis, the comprehensive score of Jinlong No. 1 was the highest, while Liaoning No. 2 was the lowest. The comprehensive characters of Jinlong No. 1, Xilin No. 3, Jinlong No. 2 and Jinboxiang No. 1 were better and suitable for planting in Shanxi.

收稿日期:2020-01-19;修回日期:2020-04-18

基金项目:中国林业科学研究院基本科研业务费专项
(CAFYBB2017QC002)

作者简介:郑悦雯(1995),女,在读硕士,主要从事经济林产
品质量安全研究(E-mail)1208005125@qq.com。

通信作者:刘毅华,副研究员,博士(E-mail)liuyh@caf.
ac.cn。

Key words: walnut; walnut oil; fatty acid;
tocopherol; cluster analysis; principal component
analysis

核桃(*Juglans regia* L.)是我国重要的木本粮油
树种^[1]。我国核桃资源丰富,品种多样。核桃仁中
油脂含量高达60%~70%。核桃油中含有亚油酸、

亚麻酸等人体必需脂肪酸,这些成分有降血脂,降胆固醇,增强免疫力,延缓衰老,促进大脑、神经系统和视网膜发育的作用^[2-3]。此外,核桃油中富含抗氧化剂生育酚,尤其是 γ -生育酚含量较高,对癌症具有良好的预防和辅助治疗作用^[4]。随着人们生活水平的提高,核桃油逐渐得到人们的重视,相继在保健品、功能性食用油等方向开发出了系列产品^[5]。

仲雪娜等^[6]研究发现,新疆不同品种核桃油脂肪酸含量存在显著差异。耿树香等^[7]对云南核桃主栽品种蛋白质及脂肪酸综合评价分析发现,22个核桃品种脂肪酸含量存在差异。由此可知,品种影响着核桃油品质,而核桃油中不饱和脂肪酸以及生育酚含量是衡量核桃油营养品质的重要指标。山西是我国核桃七大主产区之一,核桃资源丰富,品种多样,核桃油品质良莠不齐。目前有关山西不同品种核桃油品质的研究大多基于脂肪酸组分对核桃进行评价^[8-10],尚未综合脂肪酸以及生育酚含量而选出较优的核桃油品种。本文拟利用气相色谱、高效液相色谱对我国山西地区的10个品种核桃油脂肪酸和生育酚组成及含量进行分析比较,以期为核桃油资源的开发和综合利用提供支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

10个核桃品种(金薄香1号、金薄香4号、金薄香6号、金薄香7号、晋龙1号、晋龙2号、西扶1号、西林3号、辽宁1号、辽宁2号)均于2018年采自山西省农业科学院果树研究所核桃专类园。将采集的核桃放置在阴凉处风干,待青皮自然脱落,手工破壳后,取核桃仁放置烘箱60℃条件下干燥,用粉碎机粉碎,储存于-20℃冰箱中备用。

表1 10个品种核桃油脂肪酸组成及含量

脂肪酸	金薄香1号	金薄香4号	金薄香6号	金薄香7号	辽宁1号	辽宁2号	晋龙1号	晋龙2号	西林3号	西扶1号	%
豆蔻酸	-	-	0.02	-	-	-	-	0.02	-	-	
棕榈酸	6.88 ^a	7.00 ^a	6.11 ^{bc}	5.83 ^{cd}	6.33 ^b	6.21 ^b	5.78 ^d	5.69 ^d	6.17 ^b	6.33 ^b	
棕榈油酸	0.08 ^a	0.08 ^a	0.07 ^b	0.07 ^b	0.08 ^a	0.06 ^c	0.07 ^b	0.07 ^b	0.07 ^b	0.06 ^c	
硬脂酸	2.16 ^f	2.21 ^{ef}	2.24 ^{ef}	2.91 ^c	2.36 ^{de}	3.13 ^{ab}	2.40 ^d	3.02 ^{bc}	2.08 ^f	3.21 ^a	
油酸	19.48 ^f	23.07 ^c	21.24 ^e	22.26 ^d	21.36 ^e	16.28 ^h	31.21 ^a	31.15 ^a	29.84 ^b	18.02 ^g	
亚油酸	61.39 ^b	54.98 ^e	60.22 ^c	58.84 ^d	59.75 ^c	62.52 ^a	51.64 ^h	52.21 ^g	53.00 ^f	61.34 ^b	
亚麻酸	9.77 ^d	12.40 ^a	9.87 ^d	9.85 ^d	9.91 ^d	11.54 ^b	8.64 ^e	7.57 ^f	8.57 ^e	10.78 ^c	
花生酸	0.06 ^d	0.07 ^c	0.07 ^c	0.08 ^b	0.06 ^d	0.08 ^b	0.07 ^c	0.09 ^a	0.07 ^c	0.08 ^b	
顺-11-二十碳烯酸	0.18 ^a	0.18 ^a	0.18 ^a	0.17 ^a	0.17 ^a	0.19 ^a	0.20 ^a	0.19 ^a	0.20 ^a	0.18 ^a	
SFA	9.10 ^{bc}	9.28 ^b	8.43 ^e	8.82 ^{cd}	8.75 ^d	9.42 ^{ab}	8.25 ^c	8.82 ^{cd}	8.32 ^e	9.62 ^a	
UFA	90.90 ^{cd}	90.72 ^d	91.57 ^a	91.18 ^{bc}	91.25 ^b	90.58 ^{de}	91.75 ^a	91.18 ^{bc}	91.68 ^a	90.38 ^e	

注:“-”表示未检出;同一行不同字母表示有显著性差异($P < 0.05$)。

37种脂肪酸甲酯混合标样(纯度96.9%~99.9%); α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚;石油醚(沸程30~60℃)、正己烷、异丙醇、异辛烷、氢氧化钾、甲醇、硫酸氢钠。

Agilent7890型气相色谱仪,Agilent高效液相色谱仪,Buchi R-3旋转蒸发仪,Milli-Q型纯水仪。

1.2 试验方法

1.2.1 核桃油的提取

采用溶剂浸提法提取核桃油^[11]。核桃仁→去皮→冻干→粉碎→石油醚浸提→抽滤→脱溶→核桃油。

1.2.2 核桃油脂肪酸组成及含量的测定

核桃油参照GB 5009.168—2016甲酯化后,采用气相色谱法测定脂肪酸组成。

气相色谱分析条件:HP-INNOWAX毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);升温程序为初始温度140℃,保持1 min,以4℃/min升到250℃,保持5 min;FID检测器温度275℃;进样口温度220℃;进样量1 μL;分流比20:1。以脂肪酸保留时间定性,采用面积归一化法进行定量。

1.2.3 核桃油生育酚含量的测定

参照GB 5009.82—2016测定。

1.2.4 数据处理

运用Excel 2013将数据进行整理和预处理,利用SPSS 25.0进行单因素方差分析、聚类分析以及主成分分析。

2 结果与讨论

2.1 核桃油脂肪酸组成及含量

对山西10个品种的核桃油进行脂肪酸组成及含量分析,结果见表1。

由表1可知,豆蔻酸仅在2个核桃品种(金薄香6号、晋龙2号)中检出。10个品种核桃油主要脂肪酸组成相同,分别为棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、顺-11-二十碳烯酸,但部分脂肪酸含量差异显著($P < 0.05$),如油酸、硬脂酸、亚麻酸、亚油酸。油酸含量范围16.28%~31.21%,平均值23.39%,变异系数23.32%;硬脂酸含量范围2.08%~3.21%,平均值2.57%,变异系数17.20%;亚麻酸含量范围7.57%~12.40%,平均值9.89%,变异系数14.50%;花生酸含量范围0.06%~0.09%,平均值0.073%,变异系数13.00%;棕榈油酸含量范围0.06%~0.08%,平均值0.071%,变异系数10.39%;亚油酸含量范围51.64%~62.52%,平均值57.59%,变异系数7.28%;棕榈酸含量范围5.69%~7.00%,平均值6.23%,变异系数6.99%;顺-11-二十碳烯酸含量范围0.17%~0.20%,平均值0.184%,变异系数5.84%。结果表明,品种对核桃油中不同脂肪酸含量有不同程度的影响,油酸含量的变异系数最大,

顺-11-二十碳烯酸含量变异系数最小。

2.2 核桃油生育酚的组成及含量

10个品种核桃油生育酚组成及含量见表2。由表2可知,10个品种核桃油中均未检出 β -生育酚,可知 β -生育酚在核桃油中含量极低。10个品种核桃油中 α -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚、总生育酚含量均存在显著差异($P < 0.05$)。3种生育酚中,以 γ -生育酚为主, γ -生育酚能够抑制乳腺癌和肺癌细胞的增殖^[12]。 γ -生育酚含量最高的为‘金薄香1号’,达356.44 mg/kg,含量最低的为‘辽宁2号’,为227.63 mg/kg。 α -生育酚的生理活性最强,在抗氧化能力中起着主导作用^[1,13]。‘晋龙1号’的 α -生育酚含量最高,说明该品种的抗氧化能力较强,‘晋龙2号’次之,‘辽宁2号’的 α -生育酚含量最低。‘金薄香1号’、‘晋龙1号’以及‘晋龙2号’中总生育酚含量较高,可能是由于‘金薄香1号’以及‘晋龙’系列为山西本土品种,土壤和气候都能满足这些品种的需求。

表2 10个品种核桃油生育酚组成及含量

mg/kg

品种	α -生育酚	β -生育酚	γ -生育酚	δ -生育酚	总生育酚
金薄香1号	9.03 ^d	-	356.44 ^a	52.01 ^d	417.48 ^a
金薄香4号	10.33 ^{bc}	-	277.72 ^c	69.87 ^a	357.92 ^c
金薄香6号	10.97 ^b	-	246.49 ^d	69.14 ^a	326.60 ^d
金薄香7号	10.87 ^b	-	260.66 ^d	69.99 ^a	341.52 ^{cd}
辽宁1号	9.43 ^{cd}	-	249.13 ^d	50.04 ^d	308.60 ^e
辽宁2号	8.87 ^d	-	227.63 ^e	55.08 ^c	291.59 ^f
晋龙1号	13.49 ^a	-	300.62 ^b	69.06 ^a	383.17 ^b
晋龙2号	13.11 ^a	-	290.53 ^{bc}	44.24 ^e	347.88 ^c
西林3号	9.22 ^d	-	347.85 ^a	55.69 ^c	412.76 ^a
西扶1号	9.41 ^{cd}	-	288.81 ^{bc}	58.57 ^b	356.79 ^e

注:“-”表示未检出;同一列不同字母表示有显著性差异($P < 0.05$)。

2.3 聚类分析

为进一步研究这10个品种核桃油的特性,将脂肪酸、生育酚含量和样品名称建立矩阵,用SPSS 25.0软件进行系统聚类分析,得到聚类谱系图,如图1所示。由图1可知,当欧氏距离为5时,通过 γ -生育酚可将这10个核桃品种分为3类:第一类为‘金薄香’系列(6号和7号)以及‘辽宁’系列,是 γ -生育酚含量最少的一类;第二类为‘金薄香4号’、‘西扶1号’、‘晋龙’系列,是 γ -生育酚含量处于中间的一类;第三类为‘金薄香1号’和‘西林3号’,是 γ -生育酚含量最高的一类。当欧氏距离为10时,可将这10个核桃品种分为2类,分类依据主要在于总生育酚含量,‘金薄香1号’和‘西林3号’

为一类,总生育酚含量均大于410 mg/kg,其他8个核桃品种为一类,总生育酚含量均小于390 mg/kg。从聚类结果看,这10个品种都被很好地聚类。

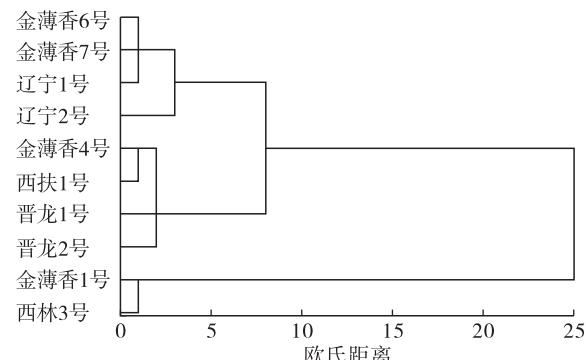


图1 10个品种核桃油的聚类谱系图

2.4 主成分分析

主成分分析可以有效比较不同品种间核桃油综合品质,有利于选择及开发优良品种。采用 SPSS 25.0 软件对棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、顺 -11 -二十碳烯酸、 α -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚共 11 个指标进行主成分分析,结果见表 3。由表 3 可知:第 1 主成分中, α -生育酚、油酸、顺 -11 -二十碳烯酸有较高的正载荷,棕榈酸、亚油酸、亚麻酸有较高的负载荷;第 2 主

成分中 γ -生育酚、棕榈酸、棕榈油酸有较高的正载荷,硬脂酸、花生酸有较高的负载荷;第 3 主成分中 δ -生育酚、 α -生育酚有较高的正载荷,负载荷为 γ -生育酚;第 4 主成分中顺 -11 -二十碳烯酸有较高的正载荷,棕榈油酸有较高的负载荷;4 个主成分累积方差贡献率为 88.696%,能反映原始数据大部分信息,可较直观地评价这 10 个品种核桃油的品质。

表 3 10 个品种核桃油的主成分分析结果

项目	第 1 主成分	第 2 主成分	第 3 主成分	第 4 主成分
α -生育酚	0.795	-0.082	0.451	-0.204
γ -生育酚	0.308	0.637	-0.479	0.251
δ -生育酚	-0.105	0.029	0.867	0.376
棕榈酸	-0.723	0.517	-0.103	0.228
棕榈油酸	-0.147	0.836	0.172	-0.434
硬脂酸	0.029	-0.935	-0.173	-0.070
油酸	0.929	0.316	0.090	-0.024
亚油酸	-0.858	-0.323	-0.185	-0.102
亚麻酸	-0.824	-0.127	0.286	0.340
花生酸	0.425	-0.797	-0.039	0.053
顺 -11 -二十碳烯酸	0.681	0.085	-0.227	0.617
特征值	4.207	3.117	1.431	1.002
方差贡献率/%	38.245	28.338	13.007	9.106
累积贡献率/%	38.245	66.583	79.590	88.696

以每个主成分对应特征值的方差贡献率作为权重建立综合评价模型^[14],由综合评价模型计算 10 个品种核桃油品质综合得分及排名,结果如表 4 所示。由表 4 可知,排名前 3 位的由高到低依次为‘晋龙 1 号’

号’、‘西林 3 号’、‘晋龙 2 号’,排名最后 3 位的由高到低依次为‘辽宁 1 号’、‘西扶 1 号’、‘辽宁 2 号’。‘晋龙 1 号’综合得分最高,油脂综合评价最好,而‘辽宁 2 号’综合得分最低,油脂综合评价最差。

表 4 10 个品种核桃油品质综合评价得分和排序

项目	金薄香 1 号	金薄香 4 号	金薄香 6 号	金薄香 7 号	辽宁 1 号	辽宁 2 号	晋龙 1 号	晋龙 2 号	西林 3 号	西扶 1 号
综合得分	-0.11	0.21	-0.01	-0.20	-0.32	-0.72	0.89	0.27	0.58	-0.59
排名	6	4	5	7	8	10	1	3	2	9

3 结 论

以山西地区的 10 个核桃品种为原料,采用溶剂浸提法提取核桃油,并对核桃油进行脂肪酸和生育酚组成及含量测定。对核桃油脂肪酸研究表明,10 个不同品种核桃油脂肪酸含量差异较大,品种对核桃油中不同脂肪酸含量有不同程度的影响,油酸含量的变异系数最大(变异系数 23.32%),顺 -11 -二十碳烯酸含量变异系数最小(变异系数 5.84%)。对核桃油生育酚含量研究表明,10 个品种核桃油中生育酚含量存在显著差异($P < 0.05$),核桃油中均未检出 β -生育酚,检出的 3 种生育酚中以 γ -生育酚为主,‘金薄香 1 号’核桃油的 γ -生育酚含量最

高,‘晋龙 1 号’的 α -生育酚含量最高,‘金薄香 1 号’和‘西林 3 号’均为高 γ -生育酚以及高总生育酚品种。主成分分析表明,‘晋龙 1 号’综合得分最高,‘辽宁 2 号’综合得分最低。综上所述,本研究初步认定,‘晋龙 1 号’、‘西林 3 号’、‘晋龙 2 号’、‘金薄香 1 号’的脂肪酸、 α -生育酚、 γ -生育酚等指标优良,综合性状较好,可开发为高级保健品、高价值功能性食用油,适合在本地区重点推广发展。

参 考 文 献:

- [1] 孙翠,李永涛,王明林,等.核桃仁维生素 E 含量分析研究[J].中国粮油学报,2011,26(6):45-51.
- [2] 代增英,高克栋,冯建岭,等.核桃油的研究进展[J].江苏调味副食品,2014(1):6-8.

- [3] PYCIA K, KAPUSTA I, JAWORSKA G, et al. Antioxidant properties, profile of polyphenolic compounds and tocopherol content in various walnut (*Juglans regia* L.) varieties [J]. *Eur Food Res Technol*, 2019, 245(3): 607–616.
- [4] ROS E, IZQUIERDO – PULIDO M, SALA – VILA A. Beneficial effects of walnut consumption on human health: role of micronutrients [J]. *Curr Opin Clin Nutr Metab Care*, 2018, 21(6): 498–504.
- [5] 王丁丁, 赵见军, 张润光, 等. 核桃油研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(16): 383–387.
- [6] 仲雪娜, 任小娜, 曾俊, 等. 新疆不同品种核桃及其油脂品质对比分析[J]. 中国油脂, 2018, 43(12): 130–133.
- [7] 耿树香, 宁德鲁, 贺娜, 等. 云南主栽核桃品种油脂及蛋白综合评价分析[J]. 食品科技, 2018, 43(2): 124–131.
- [8] 李群, 张倩茹, 尹蓉, 等. 不同核桃品种脂肪酸组分的化学计量学分析[J]. 中国农学通报, 2017, 33(18): 141–149.
- [9] 李敏夏, 王泱栎, 白英, 等. 晋中市优良核桃品种的营
- 养成分研究 [J]. 中国农学通报, 2017, 33(18): 134–140.
- [10] LI Q, YIN R, ZHANG Q R, et al. Chemometrics analysis on the content of fatty acid compositions in different walnut (*Juglans regia* L.) varieties [J]. *Eur Food Res Technol*, 2017, 243(12): 2235–2242.
- [11] 朱振宝, 刘梦颖, 易建华, 等. 不同产地核桃油理化性质、脂肪酸组成及氧化稳定性比较研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(3): 87–90.
- [12] CHUNG J, KIM Y S, LEE J, et al. Compositional analysis of walnut lipid extracts and properties as an anti-cancer stem cell regulator via suppression of the self-renewal capacity [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2016, 25(2): 623–629.
- [13] YANG R N, ZHANG L X, LI P W, et al. A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2018, 74: 26–32.
- [14] 刘丙花, 王开芳, 王小芳, 等. 基于主成分分析的蓝莓果实质地品质评价[J]. 核农学报, 2019, 33(5): 927–935.

(上接第 46 页)

- steroleosin, caleosin and oleosin [J]. *Plant Physiol Biochem*, 2005, 43(8): 770–776.
- [7] 王文侠, 任健. 植物油水酶法浸提工艺研究进展[J]. 现代食品科技, 2005, 21(2): 182–185.
- [8] 赵路萍. 大豆油体富集物的蛋白质组成及其对油体乳液性质的影响研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2017.
- [9] 陈雅静. 花生水相加工过程中内源性蛋白酶的作用机制研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2017.
- [10] PENG C C, TZEN J T C. Analysis of the three essential constituents of oil bodies in developing sesame seeds [J]. *Plant Cell Physi*, 1998, 39(1): 35–42.
- [11] YING Y, ZHAO L, KONG L, et al. Solubilization of proteins in extracted oil bodies by SDS: a simple and efficient protein sample preparation method for Tricine–SDS–PAGE [J]. *Food Chem*, 2015, 181: 179–185.
- [12] SCHAGGER H. Tricine–SDS–PAGE [J]. *Nat Protoc*, 2006, 1(1): 6–22.
- [13] CHEN Y M, CHEN Y J, ZHAO L P, et al. A two-chain aspartic protease present in seeds with high affinity for peanut oil bodies [J]. *Food Chem*, 2018, 241: 443–451.
- [14] ZHAO L P, CHEN Y M, CHEN Y J, et al. Effects of pH on protein components of extracted oil bodies from diverse plant seeds and endogenous protease–induced oleosin hydrolysis [J]. *Food Chem*, 2016, 200: 125–133.
- [15] HSIAO E S L, LIN L J, LI F Y, et al. Gene families encoding isoforms of two major sesame seed storage proteins, 11S globulin and 2S albumin [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(25): 9544–9550.
- [16] 吴海波, 江连洲. CaCl₂ 和 pH 值对水酶法提取大豆油形成乳状液破乳效果影响 [J]. 农业工程学报, 2018, 34(23): 307–314.
- [17] CHABRAND R M, GLATZ C E. Destabilization of the emulsion formed during the enzyme–assisted aqueous extraction of oil from soybean flour [J]. *Enzyme Microb Technol*, 2009, 45(1): 28–35.
- [18] WU N N, HUANG X, YANG X Q, et al. In vitro assessment of the bioaccessibility of fatty acids and tocopherol from soybean oil body emulsions stabilized with κ -carrageenan [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(6): 1567–1575.