

野生核桃仁营养成分及其油脂脂肪酸组成、热特性分析

韦承珊^{1,2}, 毕佳俊^{1,2}, 李云仙^{1,2}, 刘祥义^{1,2}, 徐娟^{1,2}

(1. 西南林业大学 西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和草原局重点实验室, 昆明 650224; 2. 西南林业大学 材料与化学工程学院, 昆明 650224)

摘要:为促进野生核桃的综合开发利用,以云南省临沧市野生核桃为原料,测定了核桃仁粗脂肪、粗蛋白质含量,核桃仁粕氨基酸组成、矿质元素含量,以及核桃油的生育酚含量、总脂肪酸及 sn-2 位脂肪酸组成,并分析了其热特性。结果表明:野生核桃仁中粗脂肪含量为 44.04%,粗蛋白质含量为 21.63%;核桃仁粕中 7 种人体必需氨基酸占氨基酸总量的 31.47%,9 种药用氨基酸占氨基酸总量的 70.97%;核桃仁粕中含有丰富的矿质元素,属于高钾低钠食品,微量元素中 Mn 元素含量最高,为 144.8 $\mu\text{g/g}$,重金属元素未检出;野生核桃油主要由 7 种脂肪酸组成,其中 sn-2 位多不饱和脂肪酸含量(70.01%)高于总脂肪酸中多不饱和脂肪酸含量(61.48%);核桃油中 γ -生育酚含量最高,为 510.10 mg/kg;核桃油低温结晶主要在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融,其快速热解温度为 $317\sim 470\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 $416\text{ }^{\circ}\text{C}$ 质量损失速率绝对值达到最大。野生核桃仁营养价值较高,具有广泛的开发利用价值。

关键词:野生核桃;营养成分;sn-2 位脂肪酸;氨基酸;矿质元素;热特性

中图分类号:TS222+.1;TS201.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2024)02-0137-05

Nutritional components of wild walnut kernel and fatty acid composition, thermal characteristics of its oil

WEI Chengshan^{1,2}, BI Jiajun^{1,2}, LI Yunxian^{1,2}, LIU Xiangyi^{1,2}, XU Juan^{1,2}

(1. Key Laboratory of State Forestry and Grassland Administration on Highly-Efficient Utilization of Forestry Biomass Resources in Southwest China, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. College of Material and Chemical Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: To promote the comprehensive development and utilization of wild walnut, using wild walnut from Lincang, Yunnan as raw material, the contents of crude fat and crude protein of walnut kernel, the amino acid composition and mineral element content of walnut kernel meal, the tocopherol content, total fatty acid composition and sn-2 fatty acid composition of walnut oil were determined, and the thermal characteristics of walnut oil was analyzed. The results showed that the crude fat content of wild walnut kernel was 44.04% and the crude protein content was 21.63%; 7 kinds essential amino acids accounted for 31.47% of the total amino acids content and 9 kinds of medicinal amino acids accounted for 70.97%

收稿日期:2022-11-26;修回日期:2023-11-13

基金项目:国家自然科学基金(32360362);西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和草原局重点实验室开放基金项目(2022-KF11);云南省大学生创新创业训练项目(2022B64003)

作者简介:韦承珊(1997),女,硕士研究生,研究方向为生物质资源检测与分析(E-mail) 1332238997@qq.com。

通信作者:徐娟,正高级实验师(E-mail) 58045846@qq.com。

of the total amino acids content; walnut kernel meal was rich in mineral elements, belonging to high potassium and low sodium food, and the content of Mn was 144.8 $\mu\text{g/g}$, which was the highest in trace elements, and no heavy metal element was detected; wild walnut oil was mainly composed of 7 fatty acids, and the sn-2 polyunsaturated fatty acid content (70.01%) was

higher than that in the total fatty acid (61.48%); γ -tocopherol content in wild walnut oil was the highest, which was 510.10 mg/kg; the low temperature crystallization of walnut oil mainly melted at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$, and its rapid pyrolysis temperature was $317\text{--}470\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the absolute value of the mass loss rate reached the maximum at $416\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wild walnut kernel has high nutritional value and extensive exploitation and utilization value.

Key words: wild walnut; nutritional component; sn-2 fatty acid; amino acid; mineral element; thermal characteristics

核桃(*Juglans regia* L.)又称为胡桃、羌桃,属于胡桃科植物,原产于欧洲东南部、东亚及北美^[1]。核桃是世界上重要的木本油料树种,在我国栽培面积大,历史悠久,主要分布在云南、贵州、四川等省^[2-3]。随着消费者对核桃产品需求的增加,世界范围内核桃产量也逐步增加,我国是世界上最大的核桃生产国^[4]。核桃为四大干果之一,核桃仁含有丰富的营养物质,如蛋白质、脂肪、膳食纤维、维生素和矿物质等^[5]。研究表明,核桃具有健脑、抗氧化、预防心脑血管疾病、延缓衰老等保健作用^[6-8],还可用于治疗咳嗽、胃病^[9]。野生核桃原产于我国西南地区,分布在我国西藏、云南、贵州、四川等地,仅云南省的野生铁核桃资源就有约 67 万 hm^2 。由于独特的生态环境和气候条件,野生核桃相比普通核桃具有较高的营养、药用价值^[10-11],但对野生核桃营养成分进行全面分析的报道较少,特别是 sn-2 位脂肪酸组成鲜有报道。因此,本研究以云南省临沧市野生核桃为研究对象,对核桃仁粗脂肪、粗蛋白质含量,核桃仁粕的氨基酸组成、矿质元素含量,核桃油总脂肪酸及 sn-2 位脂肪酸组成、生育酚含量进行测定,并对核桃油的热特性进行分析,以期野生核桃营养价值及保健作用的研究提供理论基础,为野生核桃的综合开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

野生核桃,采自云南省临沧市。

K、Na、Mg、Zn、Fe、Mn、Cu 等 21 种矿质元素混合标准储备溶液($1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$),中国国家钢铁材料测试中心;棕榈酸甲酯、亚油酸甲酯、花生酸甲酯等 7 种脂肪酸甲酯标样(色谱纯), α -、 γ -、 δ -生育酚标准品,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.1.2 仪器与设备

Agilent GC6890N 气相色谱仪,安捷伦科技有限公司;Biochrom30+ 全自动氨基酸分析仪,深圳市中子测控仪器有限公司;ELAN9000RC-e 电感耦合等

离子体质谱仪(ICP-MS),日本岛津公司;Waters 2695 高效液相色谱仪,美国 Waters 公司;FossKjeltec 全自动凯氏定氮仪;DSC-204F1 型差示扫描量热分析仪;ZA120R4 电子天平;FZG 型真空干燥箱。

1.2 试验方法

1.2.1 核桃油和核桃仁粕的制备

手工去除野生核桃壳及种皮,根据 GB 5009.6—2016 采用索氏抽提法提取油脂,分别得到核桃油和核桃粕备用。

1.2.2 核桃仁粗脂肪及粗蛋白质含量测定

粗脂肪含量根据 GB 5009.6—2016 测定;粗蛋白质含量根据 GB 5009.5—2016,采用凯氏定氮法测定。

1.2.3 核桃仁粕氨基酸组成及矿质元素含量测定

根据 GB 5009.124—2016 以酸水解法对样品进行处理,采用全自动氨基酸分析仪测定氨基酸的组成。

根据 GB 5009.268—2016 采用微波消解法对核桃仁粕进行前处理,采用 ICP-MS 对矿质元素含量进行测定。

1.2.4 核桃油脂肪酸组成及生育酚含量测定

参照 GB 5009.168—2016 对核桃油进行甲酯化后,采用气相色谱仪对总脂肪酸组成进行分析,气相色谱条件与文献[12]一致。以脂肪酸的保留时间定性,峰面积归一化法定量。

参照 GB/T 24894—2010 对核桃油的 sn-2 位脂肪酸组成进行分析,采用薄层层析法(TLC)分离制备核桃油 sn-2 位脂肪酸,TLC 条件与文献[13]一致,然后对 sn-2 位脂肪酸进行甲酯化后再进行气相色谱分析。

参照 GB/T 26635—2011,采用高效液相色谱法(HPLC)测定生育酚含量,液相色谱条件与文献[14]一致。

1.2.5 核桃油热特性分析

采用差示扫描量热仪对核桃油进行差示扫描量

热(DSC)和热重(TG/DTG)分析。DSC分析条件: N₂气氛,从-75℃以5℃/min的速度升温至60℃。TG/DTG分析条件: N₂气氛,从室温以10℃/min的速度升温至600℃。

2 结果与分析

2.1 野生核桃仁粗脂肪、粗蛋白质含量

经测定,本研究中的野生核桃仁粗脂肪含量为44.04%,粗蛋白质含量为21.63%,高于西藏朗县核桃仁的粗蛋白质含量(17.60%)^[15]。

2.2 野生核桃仁粕氨基酸组成及矿质元素含量

2.2.1 氨基酸组成

核桃仁粕氨基酸组成及含量见表1。

表1 核桃仁粕氨基酸组成及含量 %

氨基酸	含量	氨基酸	含量
天冬氨酸 [#]	2.01	异亮氨酸 ^{*#}	1.07
苏氨酸 [*]	0.88	亮氨酸 ^{*#}	2.00
丝氨酸	1.26	酪氨酸	0.89
谷氨酸 [#]	4.02	苯丙氨酸 ^{*#}	1.11
甘氨酸 [#]	1.30	组氨酸	0.62
丙氨酸	1.01	赖氨酸 ^{*#}	0.69
胱氨酸	0.32	精氨酸 [#]	6.57
缬氨酸 [*]	2.15	氨基酸总量	27.52
蛋氨酸 ^{*#}	0.76	必需氨基酸	8.66
脯氨酸	0.86	药效氨基酸	19.53

注: * 为人体必需氨基酸, # 为药效氨基酸

由表1可知:核桃仁粕中含有17种氨基酸,其总量为27.52%;人体7种必需氨基酸含量为8.66%,占氨基酸总量的31.47%;含有9种药效氨基酸,含量为19.53%,占氨基酸总量的70.97%,高于‘姚新’核桃的药效氨基酸含量(12.23%)^[16];药效氨基酸中含量最高的是精氨酸(6.57%),其次为谷氨酸(4.02%),两者之和占药效氨基酸总量的54.22%。精氨酸能促进胰岛素、生长激素等一些内分泌激素的释放,加速伤口的愈合,改善人体免疫系统和增强机体的抗肿瘤功能,预防老年痴呆,也是婴儿的必需氨基酸^[17]。谷氨酸可以解除代谢过程中产生的氨的毒害作用,保护肝脏,预防和治疗肝昏迷^[18]。

2.2.2 矿质元素含量

核桃仁粕矿质元素含量见表2。由表2可知,核桃仁粕含有丰富的矿质元素,其中常量元素中K含量最高,为6 589.4 μg/g,其次为P,含量为6 205.2 μg/g,Na含量最低,为72.74 μg/g,因此核桃是一种高钾低钠食品,对预防高血压有一定作用。核桃仁粕微量元素中Mn含量最高,为144.8 μg/g,其次是Fe,含量为14.52 μg/g。Mn是人体必需的微量元

素,可以增强人体活力,促进人体发育,此外还能辅助预防肝癌^[19]。Fe可以调节人体免疫系统,在人体生命活动中起着重要作用^[19]。核桃仁粕中未检出重金属元素,表明核桃仁的食用安全性较高。

表2 核桃仁粕矿质元素含量 μg/g

矿质元素	含量	矿质元素	含量
常量元素		Mn	144.8
P	6 205.2	Cu	6.69
K	6 589.4	B	-
Mg	2 762	Al	-
Ca	1 166	Ni	-
Na	72.74	Ba	-
S	1 237	Cd	-
微量元素		As	-
Zn	0.665	Cr	-
Fe	14.52	Hg	-
Mo	1.195	Pb	-
Se	-		

注: - 代表未检出。下同

2.3 野生核桃油脂肪酸组成及生育酚含量

2.3.1 总脂肪酸组成

核桃油总脂肪酸组成及含量见表3。

表3 核桃油总脂肪酸组成及含量

脂肪酸	含量/%
棕榈酸(C16:0)	7.09 ± 0.21
棕榈油酸(C16:1)	0.22 ± 0.01
硬脂酸(C18:0)	2.75 ± 0.07
油酸(C18:1)	28.27 ± 0.49
亚油酸(C18:2)	55.88 ± 0.53
亚麻酸(C18:3 ω 3)	5.60 ± 0.24
花生一烯酸(C20:1)	0.18 ± 0.01
SFA	9.84
MUFA	28.67
PUFA	61.48
UFA	90.15

注: SFA、MUFA、PUFA、UFA 分别代表饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸、多不饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸。下同

由表3可知,核桃油脂肪酸主要由亚油酸、油酸、棕榈酸、亚麻酸等7种脂肪酸组成,不饱和脂肪酸含量为90.15%,其中亚油酸含量最高,为55.88%,其次为油酸,含量为28.27%。临沧野生核桃油中不饱和脂肪酸含量高于薄壳山核桃油(89.05%)^[20]和‘胜勇’核桃油(89.68%)^[16],多不饱和脂肪酸含量(61.48%)远高于薄壳山核桃油(22.38%)^[20]。不饱和脂肪酸是人体不可缺少的营养物质,可通过抑制促炎途径和减少细胞因子的表达在调节免疫反应中发挥重要作用^[21]。亚油酸有

助于抑制动脉血栓的形成及降低血清胆固醇^[22],预防心血管疾病和冠心病等^[23]。油酸抗氧化能力较强^[24],相关研究表明,经常食用含有油酸的食品会减少心脏病发生的风险。因此,野生核桃油是一种健康的食用油。

2.3.2 sn-2 位脂肪酸组成

核桃油 sn-2 位脂肪酸组成及含量见表 4。

表 4 核桃油 sn-2 位脂肪酸组成及含量

脂肪酸	含量/%
棕榈酸(C16:0)	2.55 ± 0.09
棕榈油酸(C16:1)	0.19 ± 0.02
硬脂酸(C18:0)	2.40 ± 0.17
油酸(C18:1)	24.85 ± 0.02
亚油酸(C18:2)	64.33 ± 0.07
亚麻酸(C18:3 ω 3)	5.68 ± 0.01
SFA	4.95
MUFA	25.04
PUFA	70.01
UFA	95.05

由表 4 可知,与总脂肪酸组成相比,核桃油中 sn-2 位亚油酸与亚麻酸的含量略高,且 sn-2 位脂肪酸中不饱和脂肪酸含量高达 95.05%,其多不饱和脂肪酸含量为 70.01%,高于总脂肪酸中多不饱和脂肪酸含量(61.48%),说明以亚油酸和亚麻酸为主的多不饱和脂肪酸主要连接在甘三酯 sn-2 位上,且其含量远高于橄榄油的(6.59%)^[13],与沙棘

籽油的(71.95%)^[25]接近。研究表明,sn-2 位脂肪酸有利于人体的代谢和吸收^[13],人体不能合成亚油酸和亚麻酸,必须从膳食中补充,因此核桃油是一种健康且易吸收的植物油。

2.3.3 生育酚含量

核桃油生育酚组成及含量见表 5。

表 5 核桃油生育酚组成及含量

生育酚	含量/(mg/kg)
α -生育酚	10.82 ± 0.38
γ -生育酚	510.10 ± 9.67
δ -生育酚	45.44 ± 0.79
总量	566.36

由表 5 可知,核桃油中含量最高的生育酚是 γ -生育酚,其次为 δ -生育酚,其 γ -生育酚含量(510.10 mg/kg)高于‘金薄香 1 号’核桃油(356.44 mg/kg)^[26]。 α -、 γ -、 δ -生育酚的结构特征决定生物活性和代谢。 α -生育酚的生理活性最强^[27], γ -生育酚具有抗炎和抗衰老活性、对心血管疾病具有保护作用^[28]。生育酚具有较好的抗氧化作用,可作为抗氧化剂。因此,核桃油是一种具有天然抗氧化能力的植物油。

2.4 核桃油热特性

油脂的热稳定性是其重要性质之一,分别利用 DSC 和 TG/DTG 对核桃油的热特性进行分析,结果如图 1 所示。

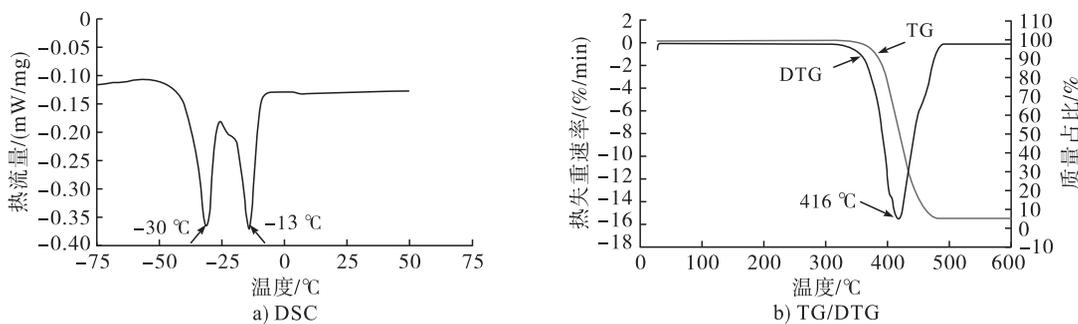


图 1 核桃油热特性谱图

由图 1a 可知,核桃油在 -30°C 和 -13°C 具有两个明显的吸热峰。首先,可能是因为甘油三酯成分复杂,不同甘油三酯的熔点不同;其次,由于甘油三酯的熔融重结晶,核桃油受热后,晶体首先吸收热量发生熔融,对应 -30°C 的吸收峰,而少量的微晶在 -13°C 发生熔融。由图 1b 可知,核桃油的热分解可分为 3 个阶段:第一阶段 $139 \sim 317^{\circ}\text{C}$,失重较小,是预热解阶段,主要失去水分及高挥发性小分子物质;第二阶段 $317 \sim 470^{\circ}\text{C}$ 为快速热解阶段,热失重速率较大,DTG 曲线显示明显的质量损失峰,并

在 416°C 时热失重速率绝对值达到最大值;第三阶段 $470 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 为残余物缓慢分解阶段,热失重速率曲线趋于平缓。

3 结论

野生核桃仁中粗脂肪含量为 44.04%,粗蛋白含量为 21.63%。核桃仁粕主要含有 17 种氨基酸,其中含有 7 种人体必需氨基酸和 9 种药效氨基酸,分别占氨基酸总量的 31.47% 和 70.97%;核桃仁粕还含有丰富的矿质元素,是典型的高钾低钠食品,微量元素中 Mn 含量最高,未检出重金属元素,

说明野生核桃仁具有较高的食用安全性;核桃油主要由亚油酸、油酸、棕榈酸和亚麻酸等7种脂肪酸组成,sn-2位多不饱和脂肪酸含量(70.01%)高于总脂肪酸中多不饱和脂肪酸含量(61.48%)。核桃油含有 α -、 γ -生育酚和 δ -生育酚,其 γ -生育酚含量最高。核桃油低温下形成的结晶大部分在 -30°C 熔融,少部分微晶在 -13°C 下熔融;核桃油快速热解温度为 $317\sim 470^{\circ}\text{C}$,在 416°C 热失重速率绝对值达到最大。野生核桃仁营养价值较高,具有广泛的开发利用价值。

参考文献:

- [1] MOSER B R. Preparation of fatty acid methyl esters from hazelnut, high-oleic peanut and walnut oils and evaluation as biodiesel [J]. Fuel, 2012, 92(1): 231-238.
- [2] 王贵芳,相昆,穆清泉,等. 核桃群体核仁脂肪酸组成分析[J]. 山东农业科学, 2021, 53(2): 7-13.
- [3] 王禹琛,赵国娟,王定成,等. 基于社会学研究方法的野生铁核桃油产业发展前景分析:以云南省双江县为例[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(11): 221-224, 229.
- [4] XIE C, MA Z F, LI F, et al. Storage quality of walnut oil containing lycopene during accelerated oxidation [J]. J Food Sci Technol, 2018, 55: 1387-1395.
- [5] 张亭,杜倩,李勇. 核桃的营养成分及其保健功能的研究进展[J]. 中国食物与营养, 2018, 24(7): 64-69.
- [6] 许成梅,马雅鸽,张希,等. 核桃健脑的研究进展[J]. 粮油食品科技, 2020, 28(5): 181-189.
- [7] 毛晓英,吴庆智,田洪磊,等. 核桃仁抗氧化作用研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(8): 82-85.
- [8] 常存,段楠,杨雪冰. 山核桃的营养成分测定及保健功能研究[J]. 黑龙江科学, 2019, 10(12): 46-47.
- [9] DOGAN M, AKGUL A. Fatty acid composition of some walnut (*Juglans regia* L.) cultivars from east Anatolia [J]. Grasas Y Aceites, 2005, 56(4): 328-331.
- [10] 刘润民. 野生铁核桃制油工艺及经济效益分析[J]. 中国油脂, 2018, 43(11): 149-150.
- [11] 刘东洋,刘盛. 长白山野生山核桃资源开发利用的可行性分析[J]. 中国林业经济, 2017(6): 81-82.
- [12] 付晓娜,苏霁玲,张凯,等. 辣木籽种仁氨基酸组成、矿物质元素及油脂脂肪酸成分分析[J]. 中国油脂, 2021, 46(8): 72-75.
- [13] 朱丽,聂小彤,张林,等. 火麻油总脂肪酸及sn-2位脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2021, 46(7): 138-142.
- [14] FU X, SU J, HOU L, et al. Physicochemical and thermal characteristics of *Moringa oleifera* seed oil [J]. Adv Compos Hybrid Mater, 2021, 4(3): 685-695.
- [15] 李善政,李萍,许佳旺,等. 朗县核桃营养成分分析[J]. 高原农业, 2020, 4(4): 412-416.
- [16] 苏为耿,蒲成伟,阚欢,等. 云南6种核桃栽培品种果实特性与营养成分分析[J]. 粮食与油脂, 2018, 31(4): 68-71.
- [17] 杨建华,李淑芳,习学良,等. 不同树龄漾濞泡核桃氨基酸营养价值评价[J]. 中国食物与营养, 2021, 27(7): 41-44.
- [18] 常君,张潇丹,王开良,等. 不同薄壳山核桃无性系种仁氨基酸组成的比较[J]. 经济林研究, 2020, 38(4): 125-133.
- [19] 吕小菊,夏建平. 乌龙茶中微量元素含量对人体健康的影响研究[J]. 食品安全导刊, 2021(9): 13-14.
- [20] 汪锦,应瑞峰,王耀松,等. 超声-水酶法对高品质薄壳山核桃油释放的影响[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(18): 177-182.
- [21] GIACOBBE J, BENOITON B, ZUNSZAIN P, et al. The anti-inflammatory role of ω -3 polyunsaturated fatty acids metabolites in pre-clinical models of psychiatric, neurodegenerative, and neurological disorders [J/OL]. Front Psychiatry, 2020, 11: 122 [2022-11-26]. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:211554073>.
- [22] 司倩倩,刘斌,史雪萍,等. 共轭亚油酸的生理功能及其在动物生产中的应用[J]. 饲料博览, 2015(1): 26-30.
- [23] NIELSEN M H, FRYDENBERG M, BORK C S, et al. Linoleic acid in adipose tissue and the risk of myocardial infarction: A case-cohort study [J]. Eur J Nutr, 2021, 60(7): 3639-3646.
- [24] 杨军军,庞洪利,韩宏伟,等. 花生油油酸亚油酸含量近红外模型构建[J]. 农业与技术, 2021, 41(15): 4-7.
- [25] 郑莉,赵晨伟,查娟,等. 沙棘油脂脂肪酸、sn-2位脂肪酸及甘三酯的测定与分析[J]. 中国油脂, 2018, 43(4): 143-146.
- [26] 郑悦雯,吴书天,沈丹玉,等. 10个品种核桃油品质比较[J]. 中国油脂, 2020, 45(10): 47-51.
- [27] YANG R, ZHANG L, LI P, 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.
- [28] BAKKALBAŞI E, MENTEŞ YILMAZ Ö, POYRAZOĞLU E S, et al. Tocopherol contents of walnut varieties grown in Turkey and the effect of storage on tocopherol content [J]. J Food Process Preserv, 2014, 38(1): 518-526.