

朱海军, 生静雅, 张普娟, 等. 贮藏温度对薄壳山核桃抗氧化功能及品质的影响[J]. 江苏农业学报, 2015, 31(2): 449-453.
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2015.02.035

贮藏温度对薄壳山核桃抗氧化功能及品质的影响

朱海军^{1,2}, 生静雅^{1,2}, 张普娟^{1,2}, 陈亚辉^{1,2}, 崔莉³, 刘广勤^{1,2}

(1. 江苏省农业科学院园艺研究所, 江苏 南京 210014; 2. 江苏省高效园艺作物遗传改良重点实验室, 江苏 南京 210014;
3. 江苏省农业科学院农产品加工研究所, 江苏 南京 210014)

摘要: 以薄壳山核桃品种莫愁果实为试材, 研究了冷库贮藏5个月后, 再分别在自然温度、冷藏(4~8℃)、冷冻(-16~-18℃)条件下贮藏6个月后果实抗氧化活性、过氧化值以及水分含量的变化。结果显示, 3种贮藏温度下, 果实DPPH清除率、FRAP值、总多酚含量和总黄酮含量先上升后下降, 过氧化值持续上升, 水分含量持续下降; 贮藏6个月后, 3组薄壳山核桃果实总多酚含量均高于贮藏前, DPPH清除率和FRAP值无显著变化; 常温组的过氧化值显著高于冷藏和冷冻组, 常温组水分含量均显著低于冷藏和冷冻组。贮藏期间莫愁果实中总酚含量表现出积累的趋势, 表明该品种果实具有一定的耐贮优势。此外, 冷藏和冷冻2种贮藏条件对核桃品质(过氧化值和水分)的保持优于常温, 但两者之间保鲜效果相当。

关键词: 薄壳山核桃; 贮藏温度; 抗氧化功能; 品质

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2015)02-0449-05

Antioxidation and quality of pecan stored at different temperatures

ZHU Hai-jun^{1,2}, SHENG Jing-ya^{1,2}, ZHANG Pu-juan^{1,2}, CHEN Ya-hui^{1,2}, CUI Li³, LIU Guang-qin^{1,2}

(1. Institute of Horticulture, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Horticulture Crops Genetic Improvement, Nanjing 210014, China; 3. Institute of Agricultural Products Processing, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: Antioxidative activities represented by *FRAP* value and DPPH radical scavenging capacity, total phenolic contents, total flavonoids contents, peroxide value, and moisture content were determined for pecan fruits stored at different temperature conditions (room temperature, 4–8℃, -16–-18℃) for six months. Storage in different temperatures caused significant increase in peroxide value but significant reduction in moisture content of pecans. The peroxide value showed greater increment in room temperature treatment than those in other two temperatures treatments, while the moisture was much lower in room temperature treatment after 6-month storage. Total phenolic contents, total flavonoids contents, the DPPH radical scavenging capacity and *FRAP* value increased initially and dropped afterwards. After 6-month storage, total phenolic contents of pecan stored at different temperatures were higher than those before storage, however, DPPH radical scavenging capacity and *FRAP* value dropped to the level before storage. The accumulations of total phenols and total flavonoids suggested the storable character of the pecan variety. The preservation of pecan outperformed in both cold storage and freezing storage treat-

ments, however, no significant difference was observed between the two storage conditions, indicative of similar preservative effect on pecan.

Key words: pecan; temperature; antioxidative capacity; quality

收稿日期: 2014-09-17

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项(201204404); 江苏省林业三新工程项目[lysx(2013)06]

作者简介: 朱海军(1981-), 男, 山东潍坊人, 博士研究生, 助理研究员, 主要从事薄壳山核桃等干果生理生态研究。(E-mail) haijunzhu@jaas.ac.cn

通讯作者: 刘广勤, (Tel) 025-84391570; (E-mail) liuguangqin@126.com

薄壳山核桃 [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch], 又名美国山核桃、长山核桃, 原产北美大陆的

美国和墨西哥北部,是世界著名的优良干果油料树种,其坚果壳薄,出仁率高,果仁肥厚味美、无涩味,在胡桃果树中品质最佳,油脂中不饱和脂肪酸高达 940 g/kg,优于茶油和核桃油,可以降低血液中胆固醇和甘油三酯,调节心脏功能,是优良的保健食品。对薄壳山核桃的研究多集中在育苗、栽培和果实品质分析等方面^[1-7],关于薄壳山核桃在贮藏期间的抗氧化活性及品质变化的研究较少。由于薄壳山核桃多于每年 10 月下旬成熟,在冷库中储藏后于次年的 2~3 月上市,消费者购买后,主要以自然温度、冷藏(4~8 ℃)、冷冻(-16~-18 ℃) 3 种方式储藏。本研究拟探讨常规真空包装的核桃经冷库储存后,在上述 3 种储藏方式下抗氧化活性和品质的变化趋势,为薄壳山核桃贮藏保鲜、提高食用品质提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

当年 10 月采摘的薄壳山核桃品种莫愁经干燥后真空包装,在 4~5 ℃冷库中储藏 5 个月后,分别放置于室内阴凉避光处(常温)、冰箱冷藏室(4~8 ℃)和冷冻室(-16~-18 ℃)6 个月,每月初取样测定各项指标。

1.2 方法

1.2.1 样品制备 将不同方式贮藏后核桃样品冷冻干燥,研磨为粉,过 40 目筛,各称取 1 g 加 30.0 ml 乙醇,于 80 Hz 超声 30 min,12 000 r/min 离心 15 min,收集上清液,剩余残渣按照相同方法提取 2 次,合并上清液并转移至 50.0 ml 蒸发烧瓶中,在 45 ℃条件下旋转蒸发提取液中甲醇,吹干提取液,以 30.0 ml 重蒸水稀释,12 000 r/min 离心 15 min,上清液即为样品的提取液,储存在-20 ℃冰箱中备用。

1.2.2 自由基清除活性测定 参照 Blois 法^[8],取样品的提取液各 2.0 ml,加入 2×10^{-4} mol/L DPPH 溶液 2.0 ml,30 min 后,于 517 nm 处测吸光值。DPPH 清除率(%) = $[1 - (A_i - A_j) / A_0] \times 100\%$,式中 A_i 为样液清除 DPPH 后的吸光值, A_j 为样液在 517 nm 处的吸光值, A_0 为 DPPH 的吸光值。

1.2.3 总还原能力测定 参照 Benzie 法^[9],其操作步骤为:取 30 μ l 样品提取液,加入 30.0 ml TPTZ 溶液(由 0.3 mol/L 醋酸缓冲液 25.0 ml,10 mmol/L TPTZ 溶液 2.5 ml,20 mmol/L FeCl₃ 溶液 2.5 ml 组成),混匀后 37 ℃反应 10 min,测定 593 nm 处吸光值,以 1.0 mmol/L FeSO₄ 为标准,样品抗氧化活性(FRAP 值)以达到同

样吸光度所需的 FeSO₄ 的毫摩尔数表示。

1.2.4 总黄酮含量测定 采用氯化铝方法^[10],样品的提取液和芦丁标准品溶液各 1.0 ml 加入 1.0 ml 2% 氯化铝溶液和 2.0 ml 甲醇,混匀,室温放置 15 min 后,测定 430 nm 处的吸光值。黄酮的含量以单位质量薄壳山核桃样品烘干、打粉后所含芦丁标准品的质量为单位(mg/g)。

1.2.5 总多酚含量测定 采用 Folin-Ciocalteu 法^[11],样品的提取液和没食子酸标准品溶液各 1.0 ml 加到 10.0 ml 比色管中,然后依次加入 1.0 ml 去离子水、0.5 ml 已稀释 2 倍的福林-酚试液,1.5 ml 20% Na₂CO₃ 溶液,用水定容至 10.0 ml,室温下反应 2 h,在 760 nm 下测定吸光度。总多酚的含量以单位质量薄壳山核桃样品烘干、打粉后所含没食子酸标准品的质量为单位(mg/g)。

1.2.6 过氧化值及水分含量测定 按照 GB/T 5009.56-2003 的方法提取核桃仁中的油脂^[12],按 GB/T 5009.37-2003 中方法测定过氧化值^[13],参考文献^[14]调整 Na₂S₂O₃ 标准溶液的浓度(0.002~0.010 mol/L),将氯仿换为异辛烷。水分含量测定依照 GB 5009.3-2010^[15]。

2 结果与分析

2.1 过氧化值

不同温度储藏过程中,随贮藏时间延长,核桃过氧化值均呈现上升趋势且差异显著。贮藏前后薄壳山核桃过氧化值常温组的上升幅度最大,其次是冷藏组,冷冻组上升幅度最小(表 1)。在贮藏 6 个月后,常温组的过氧化值显著高于冷藏和冷冻组,但冷藏和冷冻组差异不显著。

表 1 不同温度贮藏过程中核桃过氧化值的变化

Table 1 The change of peroxide value of pecan during 6-month storage at different temperatures

贮藏时间 (月)	过氧化值(mmol/kg)		
	常温	冷藏 (4~8 ℃)	冷冻 (-16~-18 ℃)
0	0.39±0.10e	0.39±0.10d	0.39±0.10c
1	1.76±0.19d	1.67±0.13c	1.91±0.10b
2	1.75±0.22d	1.74±0.38c	1.91±0.35b
3	2.53±0.17c	2.17±0.24bc	1.92±0.07b
4	4.18±0.59b	2.62±0.63b	-
5	3.56±0.42b	2.73±0.05ab	-
6	4.93±0.69a	3.34±0.45a	2.82±0.36a

贮藏时间中“0”为贮藏开始时。“-”为未测定。同列数字后不同小写字母表示差异达 0.05 显著水平。

2.2 水分含量

3 种储藏方式下,核桃水分含量在前 5 个月基本不变,6 个月后 3 处理水份含量均显著下降(表

2)。贮藏 6 个月后常温组的核桃水分含量显著低于冷藏和冷冻组,但冷藏和冷冻组差异不显著。

表 2 不同温度贮藏过程中核桃水分含量的变化

Table 2 The chang of water content of pecan during 6-month storage at different temperatures

贮藏时间 (月)	水分含量 (%)		
	常温	冷藏(4 ~ 8 ℃)	冷冻(-16 ~ -18 ℃)
0	3.96±0.03a	3.96±0.03a	3.96±0.03a
1	3.63±0.93a	3.85±0.27a	3.92±0.31a
2	3.90±0.86a	4.00±0.35a	3.63±0.32a
3	3.90±0.48a	3.45±0.56ab	3.43±0.38a
4	3.37±0.45a	3.26±0.28ab	-
5	3.50±0.22a	3.57±0.56ab	-
6	1.63±0.53b	2.92±0.41b	2.70±0.57b

贮藏时间中“0”为贮藏开始时。“-”为未测定。同列数字后不同小写字母表示处理间差异达 0.05 显著水平。

2.3 总多酚含量

3 种储藏方式下,核桃总多酚含量先上升,常温组和冷藏组在贮藏的第 4 个月达到最高值;冷冻组则在贮藏的第 1、2 和 3 个月均显著高于贮藏前(表 3)。在贮藏 6 个月后,3 处理核桃总多酚含量均显著高于贮藏前,但处理之间差异不显著。

表 3 不同温度贮藏过程中核桃总多酚含量的变化

Table 3 The change of total phenolic content of pecan during 6-month storage at different temperatures

贮藏时间 (月)	总多酚含量 (mg/g)		
	常温	冷藏 (4 ~ 8 ℃)	冷冻 (-16 ~ -18 ℃)
0	5.84±0.17d	5.84±0.17d	5.84±0.17c
1	15.80±1.33b	15.83±1.23b	14.36±0.64a
2	14.30±1.70bc	15.26±0.97b	14.23±0.95a
3	14.60±1.96bc	13.86±0.38b	14.43±0.56a
4	21.26±2.63a	28.98±4.12a	-
5	12.24±3.52bc	16.65±2.16b	-
6	10.67±2.70c	9.87±1.60c	8.30±1.05b

贮藏时间中“0”为贮藏开始时。“-”为未测定。同列数字后不同小写字母表示处理间差异达 0.05 显著水平。

2.4 总黄酮含量

3 种储藏方式下核桃总黄酮含量先上升后下降,常温组是在贮藏的第 2 个月达到最高值,冷藏组为第 4 个月,冷冻组为第 2 个月(表 4)。在贮藏 6 个月后,常温组和冷藏组的总黄酮含量与贮藏前相

当,差异不显著;冷冻组则显著低于贮藏前(表 4)。在贮藏 6 个月后,常温与冷藏处理与贮藏前比较总黄酮无显著差异。

表 4 不同温度贮藏过程中核桃总黄酮含量的变化

Table 4 The change of total flavonoids contents of pecan during 6-month storage at different temperatures

贮藏时间 (月)	总黄酮含量 (mg/g)		
	常温	冷藏 (4 ~ 8 ℃)	冷冻 (-16 ~ -18 ℃)
0	0.83±0.04bc	0.83±0.04c	0.83±0.04ab
1	0.63±0.13c	0.74±0.12c	0.92±0.07a
2	1.51±0.18a	0.87±0.09c	0.51±0.13c
3	1.05±0.02b	0.80±0.17c	0.66±0.10bc
4	0.74±0.19c	1.75±0.23a	-
5	0.84±0.22bc	1.19±0.15b	-
6	0.80±0.17bc	0.62±0.03c	0.56±0.11c

贮藏时间中“0”为贮藏开始时。“-”为未测定。同列数字后不同小写字母表示处理间差异达 0.05 显著水平。

2.5 总还原能力(FRAP 值)

3 种储藏方式下核桃 FRAP 值先上升后下降,常温组在第 4 个月达到最高值,冷藏组在第 2 个月和第 4 个月,冷冻组则在第 2 个月达最高值(表 5)。在贮藏 6 个月后,3 处理核桃总还原力均降到贮藏前水平。

表 5 不同温度贮藏过程中核桃总还原力的变化

Table 5 The change of total reducing capacity of pecan during 6-month storage at different temperatures

贮藏时间 (月)	FRAP 值		
	常温	冷藏 (4~8 ℃)	冷冻 (-16~-18 ℃)
0	0.093±0.005c	0.093±0.005b	0.093±0.005b
1	0.118±0.024bc	0.113±0.022ab	0.116±0.011ab
2	0.155±0.021bc	0.140±0.013a	0.138±0.028a
3	0.182±0.072b	0.118±0.025ab	0.091±0.003b
4	0.262±0.096a	0.140±0.039a	-
5	0.118±0.025bc	0.033±0.009c	-
6	0.099±0.012bc	0.099±0.027ab	0.097±0.003b

贮藏时间中“0”为贮藏开始时。“-”为未测定。同列数字后不同小写字母表示差异达 0.05 显著水平。

表 6 不同温度贮藏过程中核桃自由基清除活性的变化

Table 6 The change of DPPH scavenging capacity of pecan during 6-month storage at different temperatures

贮藏时间 (月)	DPPH 清除率 (%)		
	常温	冷藏 (4~8 ℃)	冷冻 (-16~-18 ℃)
0	5.51±1.04b	5.51±1.04b	5.51±1.04b
1	7.04±1.83ab	8.03±0.83a	8.62±0.46a
2	7.21±1.05ab	9.03±1.38a	7.65±0.36a
3	8.83±0.25a	8.80±0.41a	7.18±1.69ab
4	6.41±1.10ab	8.11±0.49a	-
5	6.36±2.08ab	6.31±1.26b	-
6	6.14±0.70ab	6.07±0.23b	7.40±0.95ab

贮藏时间中“0”为贮藏开始时。“-”为未测定。同列数字后不同小写字母表示差异达 0.05 显著水平。

常温组水分含量受到环境水分含量的影响较大,在贮藏的前 1~5 个月即 5~9 月是南方湿润季节,由于环境湿度较大所以 5 个月内水分差异不显著,到第 6 个月为 10 月,环境湿度降低,所以测得水分含量显著下降。冷藏组和冷冻组湿度固定,所以能反映核桃在贮藏期间水分变化的情况。冷藏组在第 3 个月开始水分下降,但差异不显著,直到第 6 个月水分下降与鲜样差异显著,由最初的 3.96% 降到 2.92%。冷冻组前 3 个月水分没有变化,到第 6 个月由最初的 3.96% 降到 2.70%。冷藏和冷冻差异不显著。密云县干食绵核桃在低温(0 ℃)下贮藏 4 个月期间含水量基本保持在初始水平^[16],这与本

2.6 自由基清除活性(DPPH 清除率)

3 种储藏方式下核桃 DPPH 清除率先上升后下降,常温组在第 3 个月达到最高值,冷藏组在前 4 个月,冷冻组则在前 2 个月达最高值(表 6)。在贮藏 6 个月后,3 处理核桃自由基清除活性均降到贮藏前水平。

3 讨论

过氧化值指标反映油脂的酸败程度,过氧化值升高是油脂酸败的早期指标,当过氧化值超出 10 mmol/kg 时即表示酸败。本研究的核桃在 3 种贮藏方式中贮藏 6 个月后,过氧化值最高的常温组仍远小于 10 mmol/kg,表明即使常温贮藏 6 个月薄壳山核桃也是可以食用的,核桃并未酸败;冷藏组和冷冻组的过氧化值差异不显著,表明在 6 个月内将核桃置于冷藏中,其对油脂酸败的防止作用等同于冷冻。

究的冷藏组在 5 个月内差异不显著,结果相似。

核桃中的总酚、黄酮是很好的抗氧化剂,能减轻核桃的氧化,它们在核桃贮藏加工中的稳定性涉及核桃氧化与抗氧化机理,直接影响核桃的营养保健品质。多数研究表明总酚和黄酮含量与抗氧化活性呈正相关^[17-20]。本研究在贮藏 6 个月期间,3 组的总多酚和总黄酮含量与 FRAP 值变化的趋势相同,进一步佐证了上述观点。值得关注的是 3 组的总多酚和总黄酮含量与 FRAP 值均呈现先上升后下降的现象。这与杭州姚生记食品有限公司山核桃^[21]和云南漾濞三台核桃^[22]在贮藏期间的表现不一致(两者的抗氧化成分和抗氧化功能均持续下降),却与

采收自美国的 Kanza 和 Desirable 两个品种的薄壳山核桃在 40 ℃ 下贮藏 134 d 中的总酚和抗氧化活性的变化趋势相同,均出现先上升后下降的现象^[23],提示抗氧化活性成分的积累。本研究中薄壳山核桃莫愁果实的 FRAP 值(总抗氧化力)未贮藏前约为密云县干食绵核桃的 9 倍^[16],总酚含量约为云南漾濞三台核桃的 4 倍^[22],说明与这两种核桃相比,薄核桃莫愁果实更具耐贮优势。

参考文献:

- [1] 叶浩然,邵慰忠,常 君,等. 山核桃与薄壳山核桃的杂交优势在山核桃生产中的应用试验[J]. 浙江林业科技,2013,33(4): 83-85.
- [2] 姚小华,王开良. 薄壳山核桃优新品种和无性系开花物候特性研究[J]. 江西农业大学学报,2004,26(5):675-680.
- [3] 刘广勤,朱海军,周蓓蓓,等. 旱涝胁迫对薄壳山核桃光合特性和叶绿体超微结构的影响[J]. 江苏农业学报,2012,28(6): 1429-1433.
- [4] 刘广勤,王鹏良,周蓓蓓,等. 薄壳山核桃 SRAP 标记体系的优化和遗传多样性分析[J]. 江苏农业学报,2010,26(5):1037-1042.
- [5] 张汇慧,吴彩娥,李永荣,等. 不同品种薄壳山核桃营养成分比较[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,2014,38(3):55-58.
- [6] 于 敏,徐宏化,王正加,等. 6 个薄壳山核桃品种的形态及营养成分分析[J]. 中国粮油学报,2013,28(12):74-77.
- [7] 刘广勤,张普娟,生静雅,等. 薄壳山核桃良种特贾斯引种试验[J]. 江苏农业科学,2013,41(12):207-208.
- [8] BLOIS M S. Antioxidant determination by the use of a stable free radical[J]. Nature, 1958,181: 1199-1200.
- [9] BENZIE I F, STRAIN J J. The ferric reducing ability of plasma as a measure of antioxidant power: The FRAP Assay[J]. Analytical Biochemistry, 1996, 239(1): 70-76.
- [10] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典(1 部)[M]. 北京:人民出版社,1995: 311.
- [11] CHEUNG L M, CHEUNG P C K, OOI V E C. Antioxidant activity and total phenolics of edible mushroom extracts[J]. Food Chemistry, 2003, 81: 249-255.
- [12] GB/T 5009.56-2003 糕点卫生标准的分析方法[S].
- [13] GB/T 5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法[S].
- [14] 王 巍,李金龙,王丽静,等. 坚果类食品过氧化值测定的影响因素分析[J]. 食品科学,2007, 28(10): 484-486.
- [15] GB/T 5009.3-2010 食品安全国家标准食品中水分的测定[S].
- [16] 尚艳姣,夏永秀,田世平,等. 鲜食和干食核桃采后低温贮藏过程中抗氧化能力的比较分析[J]. 保鲜与加工,2014,14(1):5-10.
- [17] FANG Z X, HU Y X, LIU D H, et al. Changes of phenolic acids and antioxidant activities during potherb mustard (*Brassica juncea* Coss.) pickling[J]. Food Chemistry, 2008, 108: 811-817.
- [18] WANG P, ZHU Z. Effects of pickling on the contents of antioxidant compounds and antioxidant activities in different cultivars of leaf mustard[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2006b, 20(6): 516-520.
- [19] BHANDAL A. Effect of fermentation on *in vitro* digestibilities and the level of antinutrients in moth bean [*Vigna aconitifolia* (Jacq.) Marechal][J]. International Journal of Food Science & Technology, 2008, 43: 2090-2094.
- [20] ISMAIL A, MARJAN Z M, FOONG C W. Total antioxidant activity and phenolic content in selected vegetables[J]. Food Chemistry, 2004, 87: 581-586.
- [21] 房祥军,邵海燕,陈杭君. 山核桃加工、贮藏前后总多酚含量及其抗氧化活性的变化[J]. 食品科学,2011,32(5):104-107.
- [22] 杨春燕,栾 娜,叶 磊,等. 云南核桃抗氧化功效成分氧化稳定性研究[J]. 中国油脂,2012,37(5):51-55.
- [23] VILLARREAL-LOZOYA J E, LOMBARDINI L, CISNEROS-ZENALLOS L. Electron-beam irradiation effects on phytochemical constituents and antioxidant capacity of pecan kernels [*Carya illinoensis* (Wangenh.) Koch] during storage[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(22):10732-10739.

(责任编辑:孙 宁)