

核桃加工副产物的综合利用及精深加工

郭蔓莉, 吴 澎, 赵路革, 张 慧, 丁秀臻, 李向阳

(山东农业大学 食品科学与工程学院, 山东 泰安 271018)

摘 要:我国核桃资源丰富,核桃加工后会产生大量的副产物。对核桃加工副产物的营养成分提取及精深加工研究进行综述,旨在为进一步开发核桃精深加工系列产品与有效利用核桃副产物资源提供理论依据与技术指导。

关键词:核桃;副产物;活性成分;提取;精深加工

中图分类号:TS 222⁺.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2018)02-0025-05

Comprehensive utilization and intensive processing of walnut processing by-products

GUO Man-Li, WU Peng, ZHAO Lu-ping, ZHANG Hui, DING Xiu-zhen, LI Xiang-yang

(College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an Shandong 271018)

Abstract: China abounds with walnut, and a large amounts of by-products are produced during walnut processing. The extraction of nutritional components from walnut processing by-products and deep processing were reviewed in order to provide theoretical basis and technical support for the further development of deep processing of series products and effective utilization of walnut processing by-products.

Key words: walnut; by-product; active ingredient; extraction; intensive processing

核桃,位列四大干果之首^[1],于汉代引进中国,如今,中国核桃种植面积及总产量已超越美国,位居世界第一,为中国第二大油料作物^[2]。核桃果实营养丰富,口味浓香,风味纯正,果仁含油量高,有“树上油库”之美誉,其中以亚油酸为主的不饱和脂肪酸含量达90%以上^[3]。果仁所含氨基酸种类齐全,其中必需氨基酸种类及含量与人体所需极为相似,可与动物蛋白媲美^[4]。核桃果仁中还含有V_E、微量元素、矿物质及其他具有降压、降糖、降脂、抗氧化、抗疲劳等多种特殊功能的生物活性物质^[5]。因核桃仁具有健脑、强体、温肺、润肠、补肾、美颜等功效,我国医学及养生学界将其视为益寿精品,老百姓们将其称为益智果、长寿果、美容果等。世界各国对核桃的营养成分及保健价值都非常关注,美国食品和药物管理局早在2004年3月就将核桃列

为保健食品。

目前核桃加工的主要产品为核桃油、核桃仁休闲食品、核桃蛋白粉等,核桃加工后会产生大量的副产物,例如核桃粕、核桃青皮、核桃壳等,这些副产物中富含蛋白质、维生素、胡萝卜素、磷脂、多酚类、黄酮类、三萜类、糖苷类、微量元素等营养物质。通过精深加工对这些副产物进行有效利用,可节省资源、降低成本、充分体现其经济价值。本文对核桃加工副产物营养成分的提取及精深加工情况进行综述,以期为核桃副产物资源的有效利用与开发提供理论依据。

1 核桃粕

1.1 核桃粕的主要营养组成

核桃粕是生产核桃油的主要副产物,呈粉末状或片状,内含丰富的蛋白质、酚类、膳食纤维等天然产物^[6]。核桃粕蛋白所含氨基酸种类丰富,其中精氨酸、酪氨酸、组氨酸等氨基酸含量较高。不同生产工艺产生的核桃粕其营养组成不同。冷榨核桃粕蛋白含量高,达43.6%以上,且不会变性,冷榨核

收稿日期:2017-09-08

基金项目:“十三五”国家重点研发计划课题(2016YFD0401400);山东“双一流”奖补资金(SYL2017XTTD01);山东省农业重大应用技术创新项目(310307)

作者简介:郭蔓莉,1994年出生,女,硕士研究生。

通讯作者:李向阳,1969年出生,男,教授。

核桃粕内多酚含量约 2.92%^[7]。热榨核桃粕与冷榨粕相比,蛋白含量较低,蛋白会变性,蛋白功能会变差,但核桃粕内成分组成却更复杂,含有比冷榨粕更多的酚类物质。无论是冷榨还是热榨,核桃粕内均富含对人体有益的营养成分^[8],对核桃粕内营养成分进行有效提取,并将其应用于食品工业中,使核桃粕资源得到更好的利用,会进一步提高核桃产品的附加值。

1.2 核桃粕精深加工

1.2.1 提取核桃蛋白

核桃蛋白的营养保健功能已引起人们的重视,核桃蛋白产品也越来越受到消费者的推崇,加工核桃粕提取核桃蛋白,具有极好的生产与应用前景。现在市面上主要的核桃蛋白产品有核桃蛋白饮品、核桃蛋白粉、添加核桃蛋白的烘焙食品等。核桃蛋白的提取方法很多,目前应用较多的是碱溶酸沉、超声辅助碱溶酸沉、离子交换、反胶束及膜分离等。

1.2.1.1 碱溶酸沉法

碱溶酸沉法是利用核桃粕内蛋白质与其他组分的酸碱性差异对核桃蛋白进行分离提取^[9],此法技术较成熟,提取过程易于操控,目前被广泛应用于核桃蛋白提取工艺中。但此法蛋白提取率(44.5%~63.7%)及蛋白纯度较低,在一定程度上影响了企业的生产效益。

1.2.1.2 超声辅助碱溶酸沉法

超声辅助提取技术易操作,在不影响提取产物结构与功能的前提下,提取效率显著提高,且利于环保、节能,近年来广受关注。李婷等采用超声技术辅助提取核桃粕中的蛋白质,并采用响应面等方法优化提取工艺,结果表明:采用超声辅助碱溶酸沉法蛋白质提取率有了很大提高(提取率为 69.6%~80.56%)^[10-12]。

1.2.1.3 离子交换、膜分离及反胶束法

离子交换法对蛋白质的分离效率高,蛋白纯度高,处理量大,交换剂可循环使用,但提取工艺不易操作,提取周期比较长,在核桃蛋白提取方面应用较少;膜分离法设备简单,易于操作,安全性高,节能环保,但在蛋白提取过程中滤膜易被污染,从而

影响蛋白的质量与效益,目前还不能应用于核桃蛋白规模化生产;反胶束法因其条件温和、提取效率高、成本低廉、所提蛋白质不变性等优势,越来越受到重视,已经广泛应用于蛋白质的分离提纯。王宪昌等采用反胶束法从核桃粕中提取蛋白,并对提取条件进行了优化,优化后核桃蛋白提取率可达 68.7%^[13]。Hai-Fang H U 等采用酶法辅助反胶束法从核桃粕内提取核桃蛋白,并获得最优工艺条件,核桃蛋白提取率为 83.29%,明显高于传统反胶束法^[14]。

1.2.2 制备核桃多肽

近年来研究发现,植物多肽无胆固醇、分子量小、无需消化,可直接吸收,并快速提升血浆氨基酸浓度;可双向调节肠道环境,从细胞入手,起到降压、降糖、降脂、抗疲劳、促睡眠、提高免疫力等作用。核桃蛋白中富含活性肽片段,具有良好的功能特性,以核桃粕为主要原料提取核桃蛋白制备核桃肽是目前核桃蛋白精深加工的主要方向。近几年,部分厂家也相继开发出核桃肽酱油、核桃肽微胶囊、核桃肽饮料等一系列核桃多肽产品。

1.2.2.1 酶法制备

酶法制备核桃多肽因蛋白酶具有专一性、高效性,反应条件温和,易控制,无营养损耗等优点而被广泛采用。侯雅坤、宗玉霞、Gu M 等分别以碱性蛋白酶、胰蛋白酶、木瓜蛋白酶为核桃蛋白水解酶,获得高抗氧化性核桃多肽^[15];Jahanbani R 等采用胰凝乳蛋白酶、胰蛋白酶及微生物蛋白酶 K 对核桃蛋白进行水解得到核桃多肽,并对其功能性进行研究,发现核桃多肽不仅具有很好的抗氧化能力,还具有较高的抗癌活性^[16]。裴晓惠等研究表明,核桃肽具有较强的抑菌能力及较高的 ACE 抑制活性^[17]。

近几年为提高酶法制备多肽的效率,研究者采用碱提、微波、超声波、超高压等多种预处理方法辅助酶解,有效缩短了酶解时间,提高了酶解度及多肽得率。有研究表明,与金属螯合氨基酸相比,金属螯合肽更容易被人体吸收,补铁效果更好,Lv Y 等以酶法得到的核桃肽为原料,采用铁固定亲和层析技术制备核桃蛋白铁螯合肽,并测定了 2 种核桃

蛋白铁螯合肽的氨基酸序列^[18]。

1.2.2.2 发酵法制备

发酵法制备核桃多肽近几年被广泛关注。酶法制备核桃多肽,需要首先对核桃粕中的蛋白质进行提取,然后进行酶解,而发酵法无需对蛋白质进行提取,可一步发酵制备核桃多肽。高瑞雄等采用芽孢杆菌、黑曲霉等对核桃粕进行液态发酵,均获得核桃多肽产品^[19]。武万兴等利用黑曲霉对核桃粕进行固态发酵,获得具有抗氧化活性的核桃多肽,肽得率35.68%^[20]。液态发酵所需设备体积大,易产生废水、废弃、废渣,产品易染菌,必须严格无菌操作。固态发酵设备简单,容易操作,污染少,基本无废水排放,发酵过程无需严格的无菌操作,比较适合用于高效提取核桃多肽。

1.2.3 提取核桃多酚

有研究表明,多酚类化合物有着较强的抗氧化性,具有降糖、降脂、降压、降尿酸、强心、抑菌、抗癌、提高抵抗力等功效^[21-22],近几年多酚类化合物的医用及保健价值越来越受到人们的关注。核桃榨油后,富含多酚的核桃种皮大都集中于核桃饼粕内,采用适宜的工艺对这些化合物进行提取,开发出适合高血压、高血脂、高尿酸等不同人群需要的安全、高效、无毒的医用食品原料,将在有效利用副产物资源的基础上,改善人们的生活质量与健康水平,具有重要的社会意义。梁杏等探讨了不同料液比、乙醇浓度、提取温度及时间条件下核桃多酚的提取率,确定了核桃粕多酚的最佳提取工艺,并验证了核桃多酚的抗氧化性及降尿酸活性^[23-24]。

2 核桃壳

核桃加工会产生大量的核桃壳,这些核桃壳资源往往被丢弃或作为燃料燃烧,利用价值很低。如果对核桃壳进一步开发利用,经济效益和环境效益将非常可观。

2.1 核桃壳化学组成

核桃壳主要成分为木质素、纤维素、半纤维素等,还富含酚酸类、黄酮类、苷类等多种活性成分。近年来,核桃壳内越来越多的活性成分被发现,彭友伦等从核桃壳内鉴定出15个化合物,其中酚苷类7个、降倍半萜苷类1个、萜酮类2个、黄酮类1个、

苯丙酸类3个、脱落酸衍生物1个^[25];卢四平等在核桃壳不同提取物中鉴定出30多种化合物,并发现化合物中有机酸、有机酸酯含量较多,醛、醇、酚、酮等次之^[26]。

2.2 核桃壳精深加工

2.2.1 提取食用色素

核桃壳棕色素是一种纯天然、无毒的植物色素,安全性好,可以作为食品添加剂应用于食品工业。有关核桃壳色素提取的研究报道较多,目前常用方法有溶剂提取法、超声提取法。战峰等以核桃壳为原料采用溶剂法成功得到抗氧化性、耐热性较好的棕色素,提取率为5.05%^[27];吴春华等研究了超声法提取核桃壳色素的工艺,在最佳工艺条件下提取率达到7.25%^[28]。目前,人们对纯天然健康色素的需求越来越高,核桃壳色素市场潜力巨大,开发前景良好。

2.2.2 制备核桃壳粉

精选核桃壳经过水洗酸洗—烘干—粉碎、磨碎,得到不同粒径的核桃壳粉,具有良好的吸附性能,可以直接用于吸附废水中的重金属离子和油污,但简单预处理加工的核桃壳粉受粒径、官能团等因素影响,其吸附重金属能力有一定的局限性。经改性工艺制备的核桃壳活性炭其吸附能力会有大幅度提升。据报道,核桃壳粉还可以用于制备阻燃木塑复合材料、研磨材料及作为杏鲍菇、金针菇等食用菌的种植原料。

2.2.3 制备活性炭

活性炭比表面积大、吸附能力强、性质稳定,可循环使用,被广泛应用于化工、食品加工、环保、军事化学防护等诸多领域,能有效吸收色素,储能,去除异味,吸附水、空气中的重金属及其他污染物,市场前景非常可观。核桃壳含较多的固定碳及挥发分,灰分含量较少,是加工制取活性炭的优质原料。核桃壳在制备活性炭的过程中还会产生具有良好抑菌作用的木醋液副产物。

马祥元等采用水蒸气活化法制备核桃壳活性炭,探究产品吸附性及得率与活化条件的定量关系,确定了活性炭制备最优工艺。González J F等比较了水蒸气、二氧化碳作为活化剂对核桃壳活性炭

吸附性能的影响规律,发现活化剂及活化时间的不同很大程度影响了活性炭的孔结构,二氧化碳作为活化剂制备的活性炭其微孔结构较发达,活化时间的长短则会影响微孔在活性炭内的分布^[29]。Hu Z等采用氢氧化钾作活化剂,系统研究了温度、时间及碱碳比对活性炭结构及吸附性能的影响规律,发现只要控制好活化条件就可以利用核桃壳制备出吸附容量高、比表面积大、孔径窄的高性能活性炭。张立波等通过研究获得微波加热法制备核桃壳活性炭的最佳工艺,发现该工艺省时、高效,所得活性炭比表面积大、微孔分布广、吸附性能高。信欣等验证了不同活化工艺制备的核桃活性炭对废水中重金属及空气中污染性气体的吸附能力^[30-31]。Xu X等采用水热一碳酸钾活化法,得到电化学可逆性良好、比电容高的核桃壳活性炭电极材料^[32]。吴春华等采用微波辐照磷酸一步法及微波活化氯化锌法,得到具有优良吸附性能的核桃壳活性炭。

3 核桃青皮

核桃青皮含醌类、黄酮类、萜类、多糖类、烷类等多种活性成分,具有抑菌、镇痛、抗氧化等药理活性^[33-34],是传统的中药材原料。近几年,对核桃青皮活性成分进行有效提取应用的报道日渐增多。仲军梅等采用乙醇从核桃青皮中提取蒽醌类色素,并对该色素的稳定性及染色工艺进行了研究^[35]。杨卫民等报道了一种以核桃青皮素为主要原料制备染发剂的方法^[36]。张建斌等利用化学及色谱技术成功从核桃青皮中提取到一系列醌类化学物。Xu M H等采用超声—微波联合法从核桃青皮中提取核桃醌,在单因素实验基础上,通过响应面设计确定了最佳提取条件^[37]。刘淑萍等采用微波回流萃取技术从核桃青皮中提取黄酮类化合物,总提取率高达86.73%,纯度接近40%^[38]。周媛媛等首次从核桃青皮中提取出具有抗癌活性的东莨菪内酯和胡萝卜苷^[39]。Fernández-Agulló A等采用醇提法从核桃青皮中提取多酚类化合物,并对其功能进行评价,结果表明:从核桃青皮中提取的总酚具有良好的抗氧化及抗菌活性,核桃青皮可以作为优秀的抗氧化剂和抗菌剂原料进行开发利用^[40]。目前对核桃青皮活性成分的研究大都处于提取阶

段,产业化应用研究还很薄弱。进一步研究核桃青皮活性成分的提取工艺,扩大核桃青皮产业化应用范围,将是未来的研究方向。

4 结论

我国核桃资源丰富,核桃加工副产物具有一定的营养、保健、药用、环保等价值,对其进行开发,前景非常广阔。国内外研究者在核桃加工副产物的营养成分提取、加工与应用方面做了大量的基础研究工作,为有效利用核桃副产物资源提供了理论与技术支持。目前,除核桃蛋白及核桃肽产品具有一定的产业化规模外,其他副产物的精深加工产品并不多,大多还处于工艺研究阶段。创新采用多种技术手段进行活性成分分离及精深加工产品研发,进一步加强工艺优化研究,并对关键技术进行集成与产业化示范,最大限度地利用副产物资源,提升核桃产品的附加值,是目前对核桃副产物进行开发利用的研究重点。

参考文献:

- [1] 张有林,原双进,王小纪,等. 基于中国核桃发展战略的核桃加工工业的分析与思考[J]. 农业工程学报, 2015, 31(21):1-8.
- [2] 金青哲,王丽蓉,王兴国,等. 木本油料油脂和饼粕产品开发[J]. 中国油脂, 2015, 40(2):1-7.
- [3] 李彦玲,邵志凌,薛冰. 云南核桃油的特征指标及脂肪酸组成分析研究[J]. 粮油食品科技, 2012, 20(6):30-32.
- [4] 杨永涛,潘思源,靳欣欣,等. 不同品种核桃的氨基酸营养价值评价[J]. 食品科学, 2017(13):207-212.
- [5] Muthaiyah B, Essa M M, Chauhan V, et al. Protective effects of walnut extract against amyloid beta peptide-induced cell death and oxidative stress in PC12 cells[J]. Neurochemical Research, 2011, 36(11):2096-2103.
- [6] 王克建,杜明,胡小松,等. 核桃仁中多酚类物质的液相/电喷雾质谱分析[J]. 分析化学, 2009, 37(6):867-872.
- [7] 武万兴. 固态发酵核桃粕制备抗氧化活性肽的研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2014.
- [8] 郭兴峰,陈计雷,林燕,等. 热榨和冷榨核桃饼粕中蛋白质提取及其性质研究[J]. 农业工程学报, 2012, 28(18):287-292.
- [9] 吴舒同,郭雄,何东平,等. 响应面法优化冷榨核桃饼粕分离蛋白的提取[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(7):55-59.
- [10] 李婷,严娅,姜雪,等. 超声波辅助提取核桃粕蛋白工艺研究[J]. 食品工业, 2015(10):155-159.
- [11] 敬思群. 响应面法超声波辅助提取核桃蛋白工艺优化[J]. 食品科技, 2012(2):251-255.

- [12] 赵见军, 张润光, 马玉娟, 等. 核桃粕中蛋白提取工艺的优化[J]. 食品科学, 2014, 35(18):40-46.
- [13] 王宪昌, 虎海防, 赵晓燕, 等. 反胶束法提取核桃粕中蛋白的前萃工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(1):91-94.
- [14] Hai - Fang H U, Zhao X Y, Sun Y L, et al. Enzyme - assisted reverse micelles forward extraction walnut protein[J]. Food Science & Technology, 2015(12):190-195.
- [15] Gu M, Chen H P, Zhao M M, et al. Identification of antioxidant peptides released from defatted walnut (*Juglans Sigillata* Dode) meal proteins with pancreatin[J]. LWT - Food Science and Technology, 2015, 60(1):213-220.
- [16] Jahanbani R, Ghaffari S M, Salami M, et al. Antioxidant and Anti-cancer Activities of Walnut (*Juglans regia* L.) Protein Hydrolysates Using Different Proteases[J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2016, 71(4):402.
- [17] 裴晓惠, 张佳程, 齐建勋, 等. 核桃蛋白肽脱苦及其对 ACE 抑制活性的影响[J]. 食品工业科技, 2012, 33(20):236-239.
- [18] Lv Y, Wei K, Meng X, et al. Separation and identification of iron - chelating peptides from defatted walnut flake by nanoLC - ESI - MS/MS and de novo, sequencing [J]. Process Biochemistry, 2017, 59(8):223-228.
- [19] 高瑞雄, 闫巧珍, 岳珍珍, 等. 冷榨核桃粕液态发酵制备核桃多肽[J]. 食品科学, 2016, 37(19):190-196.
- [20] 武万兴, 陈朝银, 赵声兰, 等. 固态发酵核桃粕制备活性肽及其抗氧化活性的研究 [J]. 食品工业科技, 2013, 34(16):266-271.
- [21] Liang X, Chen D, Cao L, et al. Effects of pressed degreased walnut meal extracts on lipid metabolism in postnatally monosodium glutamate - induced mice and 3T3 - L1 preadipocytes[J]. Journal of Functional Foods, 2017, 31:89-96.
- [22] Papoutsi Z, Kassi E, Chinou I, et al. Walnut extract (*Juglans regia* L.) and its component ellagic acid exhibit anti - inflammatory activity in human aorta endothelial cells and osteoblastic activity in the cell line KS483 [J]. British Journal of Nutrition, 2008, 99(4):715.
- [23] 梁杏, 张旭, 陈朝银, 等. 核桃饼粕多酚纯化工艺及其抗氧化活性的研究[J]. 中国酿造, 2015, 34(4):55-61.
- [24] 蔡孟森. 热榨核桃粕的综合利用[D]. 广州:华南理工大学, 2015.
- [25] 彭友伦, 李冬梅, 刘光明. 泡核桃壳的化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44(12):1534-1538.
- [26] 卢四平, 张向云, 向同寿. 气相色谱——质谱法测定核桃壳提取物中化学成分[J]. 理化检验:化学分册, 2012, 48(12):1450-1453.
- [27] 战峰, 邵婧, 韩泳平. 回归正交设计优化核桃壳棕色素的提取工艺[J]. 食品科学, 2011, 32(16):196-200.
- [28] 吴春华, 秦永剑, 张加研, 等. 用超声波法从核桃壳中提取棕色素的研究[J]. 西南林业大学学报, 2007, 27(4):66-68.
- [29] González J F, Román S, González - García C M, et al. Porosity Development in Activated Carbons Prepared from Walnut Shells by Carbon Dioxide or Steam Activation [J]. Ind. eng. chem. res, 2009, 48(16):7474-7481.
- [30] Zabihi M, Ahmadi A, Asl A H. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1-3):230-236.
- [31] Nowicki P, Pietrzak R, Wachowska H. Sorption properties of active carbons obtained from walnut shells by chemical and physical activation[J]. Catalysis Today, 2013, 19(2-4):273-281.
- [32] Xu X, Gao J, Tian Q, et al. Walnut shell derived porous carbon for a symmetric all - solid - state supercapacitor[J]. Applied Surface Science, 2017, 411:170-176.
- [33] Xu M H, Yang X Y, Fu M R. Combined Ultrasonic and Microwave Method for Juglone Extraction from Walnut Green Husk (*Juglans nigra*) [J]. Waste & Biomass Valorization, 2016, 7(5):1-8.
- [34] Oliveira I, Sousa A, Ferreira I C F R, et al. Total phenols, antioxidant potential and antimicrobial activity of walnut (*Juglans regia*, L.) green husks[J]. Food & Chemical Toxicology, 2008, 46(7):2326-2331.
- [35] 仲军梅, 徐健新, 刘玉梅. 核桃青皮中蒽醌类色素提取及稳定性[J]. 精细化工, 2014, 31(4):458-462.
- [36] 杨卫民, 赵君, 杜京旗, 等. 一种基于核桃青皮色素的染发剂制备方法[P]. 中国专利: CN103340770A, 2013.
- [37] Xu M H, Yang X Y, Fu M R. Combined Ultrasonic and Microwave Method for Juglone Extraction from Walnut Green Husk (*Juglans nigra*) [J]. Waste & Biomass Valorization, 2016, 7(5):1-8.
- [38] 刘淑萍, 邸丁, 闫路省. 微波回流萃取核桃青皮废渣中总黄酮的方法, 中国专利: CN 102579565 B, 2014.
- [39] 周媛媛, 蒋艳秋, 孟颖, 等. 青龙衣活性部位的化学成分研究[J]. 中成药, 2015, 37(2):332-335.
- [40] Fernández - Agulló A, Pereira E, Freire M S, et al. Influence of solvent on the antioxidant and antimicrobial properties of walnut (*Juglans regia*, L.) green husk extracts [J]. Industrial Crops & Products, 2013, 42(1):126-132. ㊞