

## 冬枣核油的营养成分和抗氧化能力分析

刘文韬, 刘子畅, 周航, 姚云平, 李昌模

(天津科技大学 食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

**摘要:**对冬枣核油的脂肪酸组成和营养成分进行分析,并测定了其中极性成分与非极性成分的抗氧化能力。结果表明:冬枣核油含有11种脂肪酸,不饱和脂肪酸含量为74.79%,其中油酸与亚油酸的含量较均衡,分别为39.34%和33.74%;冬枣核油中含有14种不皂化物,其中含有在普通植物油中不常见的 $\gamma$ -谷甾醇,占总不皂化物的53.11%;冬枣核油中共检出3种生育酚和2种生育三烯酚,其中 $\gamma$ -生育酚含量(106.34 mg/kg)最高,其次为 $\alpha$ -生育酚(31.48 mg/kg);冬枣核油中非极性成分抗氧化能力高于极性成分,其清除DPPH自由基和ABTS自由基的能力分别为114.95 mgTE/kg和207.8 mgTE/kg。

**关键词:**冬枣核油;脂肪酸组成;营养成分;抗氧化能力

中图分类号:TS225.1;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)02-0141-04

### Nutrient composition and antioxidant ability of winter jujube kernel oil

LIU Wentao, LIU Zichang, ZHOU Hang, YAO Yunping, LI Changmo

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** The fatty acid composition and nutrient composition of winter jujube kernel oil were analyzed, and the antioxidant ability of polar and non-polar components were determined. The results showed that the winter jujube kernel oil included eleven kinds of fatty acids, and the content of unsaturated fatty acids was 74.79%. The contents of oleic acid and linoleic acid were balanced, reaching 39.34% and 33.74% respectively. The winter jujube kernel oil included fourteen kinds of unsaponifiable compounds, of which  $\gamma$ -sitosterol, not common in common vegetable oil, accounted for 53.11% of the total unsaponifiable compounds. Three kinds of tocopherols and two kinds of tocotrienols were detected in winter jujube kernel oil, of which  $\gamma$ -tocopherol content (106.34 mg/kg) was the highest, followed by  $\alpha$ -tocopherol (31.48 mg/kg). The antioxidant capacity of non-polar components in winter jujube kernel oil was higher than that of polar components, and its scavenging abilities on DPPH and ABTS free radicals were 114.95 mgTE/kg and 207.8 mgTE/kg, respectively.

**Key words:** winter jujube kernel oil; fatty acid composition; nutrient composition; antioxidant capacity

冬枣 (*Zizyphus jujube* Mill. cv Dongzao) 为鼠李科 (Rhamnaceae) 枣属 (*Zizyphus* Mill.) 植物, 在我国拥有超过 4 000 年的种植历史, 广泛种植于我国北方地区<sup>[1]</sup>。冬枣是我国北方最常见的水果之一, 含有丰富的营养成分并具有一定的保健功能和药用价

值<sup>[2-4]</sup>。研究表明<sup>[3-5]</sup>, 除了在枣类中常见的营养成分外, 冬枣还含有天冬氨酸、丝氨酸等氨基酸和丰富的黄酮、多酚等生物活性物质, 具有抗氧化和抗衰老作用。常世敏等<sup>[6]</sup>从冬枣果皮中提取枣皮红色素, 初步认定其主要成分为黄酮类和花色苷类物质。蒲云峰等<sup>[7]</sup>研究了产自新疆南部冬枣的挥发性成分, 发现包含超过 40 种化合物, 其中酯类、烷烃类、胺类和醇类物质分别占 36%、38%、11% 和 6%。除此之外, 冬枣还含有丰富的矿物质元素和膳食纤维, 在促进消化和维持生理机能方面有着重要作用<sup>[8]</sup>。

收稿日期: 2019-07-03; 修回日期: 2019-11-20

作者简介: 刘文韬(1994), 男, 硕士研究生, 研究方向为粮食与油脂工程 (E-mail) 1751348717@qq.com。

通信作者: 李昌模, 教授 (E-mail) licm@tust.edu.cn。

目前,对于冬枣的研究主要集中于果皮和果肉两方面,而对冬枣核的营养价值和开发前景的研究非常少。冬枣核作为一种工业副产物,通常被当作废弃物进行处理,造成了资源的浪费。因此,本文对冬枣核中油脂的营养成分进行研究并测定其抗氧化能力,以期为冬枣核相关产品的开发提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

冬枣,产自河北黄骅市;石油醚(沸程 30 ~ 60 °C)、氢氧化钾、异丙醇、浓硫酸、甲醇、乙酸乙酯、碳酸氢钾、亚硝酸钠、碳酸钠、硫酸钠,均为分析纯,正己烷为色谱纯。水溶性维生素 E 类似物、芦丁标准品,纯度均大于等于 98%。

岛津 LC-20A 液相色谱仪;Evolution300 紫外分光光度计;岛津 GC-2010 气相色谱;安捷伦 7890B 气相色谱-质谱联用仪;RE-3000 旋转蒸发器。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 冬枣核油的提取

将新鲜冬枣除去果皮和果肉,将冬枣核放在 40 °C 的烘箱内避光干燥 72 h。将干燥冬枣核用打碎机粉碎至粉末状,按照 GB 5009.6—2016 采用索氏抽提法提取冬枣核中的油脂,将提取溶液在 45 °C 下旋蒸得到冬枣核油。经计算,冬枣核含油量为 6.7%。所得冬枣核油在 -20 °C 下保存,备用。

#### 1.2.2 冬枣核油脂肪酸组成的测定

参照王永进等<sup>[9]</sup>的方法对冬枣核油进行甲酯化处理,并利用气相色谱分析冬枣核油的脂肪酸组成。气相色谱条件:采用配备氢离子火焰检测器的气相色谱,色谱柱为 HP-88 石英毛细管柱(0.2 μm, 100 m × 0.25 mm, Agilent, USA),进样口温度 230 °C,检测器温度 250 °C,分流比 20:1;升温程序,首先以 6 °C/min 的速度从 130 °C 升温到 170 °C 保持 5 min,再以 3 °C/min 的速度升到 210 °C 保持 15 min,然后以 4 °C/min 的速度升到 230 °C 保持 20 min。

#### 1.2.3 冬枣核油 Sn-2 位脂肪酸组成的测定

根据 Luddy 等<sup>[10]</sup>的方法分离冬枣核油中处于 Sn-2 位的脂肪酸酯。采用 1.2.2 方法对 Sn-2 位脂肪酸组成进行测定。

#### 1.2.4 冬枣核油中不皂化物的测定

参考 GB/T 5535.2—2008 方法提取冬枣核油中的不皂化物,并参照姚云平等<sup>[11]</sup>的方法利用气相色谱-质谱进行测定。

#### 1.2.5 冬枣核油中生育酚和生育三烯酚的测定

将 500 mg 冬枣核油溶解于 5 mL 正己烷中,用 0.22 μm 的微孔有机滤膜过滤后,取 20 μL 注入高效液相色谱仪进行分析。液相色谱条件:Prep Silica 硅胶柱(5 μm, 4.6 mm × 250 mm),荧光检测器,流动相为正己烷-异丙醇(体积比 99:1),柱温为 40 °C,柱流速为 1 mL/min,激发波长和发射波长分别为 290 nm 和 330 nm。

#### 1.2.6 冬枣核油抗氧化能力的测定

冬枣核油极性成分萃取液的制备:将 2 mL 甲醇与 500 mg 冬枣核油混合,以 7 000 r/min 离心 5 min。重复该过程 2 次,收集上层溶液并定容至 5 mL,在 -20 °C 下储存备用。

冬枣核油非极性成分萃取液的制备:将萃取极性成分后剩余的部分与 4 mL 异丙醇混合。

使用两种体外抗氧化方法 DPPH 法和 ABTS 法测定冬枣核油的清除自由基的能力。以水溶性维生素 E 类似物(Trolox)为参考品,建立用于评价冬枣核油抗氧化能力的标准曲线。

ABTS 法:参照 Shi 等<sup>[12]</sup>的方法,分别取 0.1 mL 的冬枣核油极性成分与非极性成分和 2 mL 的 ABTS 工作液避光反应 20 min,之后在 734 nm 处测量吸光度。

DPPH 法:根据 Shi 等<sup>[13]</sup>的方法,分别将冬枣核油极性成分与非极性成分与 DPPH 溶液(0.5 mmol/L)以 1:1 的比例混合避光反应 1 h,并在 517 nm 下测定吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 冬枣核油的脂肪酸组成(见表 1)

表 1 冬枣核油的脂肪酸组成及含量 %

脂肪酸	含量	脂肪酸	含量
肉豆蔻酸	0.27	亚麻酸	0.43
棕榈酸	16.59	花生酸	0.59
棕榈油酸	0.75	花生一烯酸	0.53
十七烷酸	0.16	山萘酸	0.24
硬脂酸	7.36	饱和脂肪酸	25.21
油酸	39.34	单不饱和脂肪酸	40.62
亚油酸	33.74	多不饱和脂肪酸	34.17

由表 1 可知,冬枣核油共含有 11 种脂肪酸,其中棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸为 4 种主要的脂肪酸。与大多数常见的植物油相比<sup>[14]</sup>,冬枣核油的脂肪酸组成较为均衡,饱和脂肪酸与单不饱和脂肪酸、多不饱和脂肪酸的比例为 1:1.6:1.4。冬枣核油中油酸和亚油酸的含量较为接近,分别为 39.34% 和 33.74%,与花生油类似<sup>[15]</sup>。油酸和亚油酸都是对

人体有益的脂肪酸<sup>[16-17]</sup>,可以显著降低患心血管疾病的风险。此外冬枣核油中棕榈油酸含量为0.75%。有研究表明<sup>[18]</sup>,棕榈油酸在人体的代谢过程中能够激活腺苷酸活化激酶从而抑制骨髓细胞和巨噬细胞中促炎基因的表达,具有良好的消炎作用。

## 2.2 冬枣核油 Sn-2 位脂肪酸组成(见表2、表3)

表2 冬枣核油中的 Sn-2 位脂肪酸组成及含量 %

棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	花生酸	SFA	UFA
5.82	3.23	36.50	53.20	1.25	10.30	89.70

表3 冬枣核油 Sn-2 位脂肪酸在总脂肪酸中的相对含量 %

棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	花生酸
11.69	14.63	30.93	52.56	70.62

由表2可知,冬枣核油 Sn-2 位脂肪酸中含量最高的是亚油酸(53.20%),其次是油酸(36.50%),并且不饱和脂肪酸占绝大多数(89.70%)。由表3可知,冬枣核油中的亚油酸有52.56%分布在 Sn-2 位,油酸有30.93%分布在 Sn-2 位。与表1对比可以看出,虽然在总脂肪酸中油酸和亚油酸的含量相接近(分别为39.34%和33.74%),但是这两种脂肪酸的空间位置分布具有明显差异。亚油酸集中分布于 Sn-2 位,而油酸均匀分布在脂肪酸的3个空间位点上。有研究表明<sup>[19-20]</sup>,与处于 Sn-1,3 位的脂肪酸相比,处于 Sn-2 位的脂肪酸更难被氧化并且易于被人体消化吸收,具有独特的营养价值。因此,通过测定脂肪酸的空间分布有利于更准确地评估脂肪酸的营养价值。

## 2.3 冬枣核油中的营养成分(见表4)

表4 冬枣核油中的营养成分

营养成分	含量/(mg/kg)
叶绿醇	89.87
2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	81.96
角鲨烯	263.14
菜油甾醇	621.18
豆甾醇	1 115.82
$\gamma$ -谷甾醇	3 929.81
豆甾-5,24-二烯-3-醇	618.30
羽扇豆醇	176.14
4-孕烯-3,11,20-三酮	293.33
$\alpha$ -生育酚	31.48
$\alpha$ -生育三烯酚	27.31
$\gamma$ -生育酚	106.34
$\beta$ -生育三烯酚	28.11
$\delta$ -生育酚	17.21
总不皂化物	7 400

经检测,冬枣核油的总不皂化物含量为7.4 g/kg,其中共检测出14种不皂化物。由表4可知, $\gamma$ -谷甾醇是冬枣核油中含量最高的不皂化物,占总不皂化物的53.11%。大多数植物油中存在较高含量的 $\beta$ -谷甾醇,而 $\gamma$ -谷甾醇非常少见<sup>[21]</sup>。研究表明<sup>[22]</sup>, $\gamma$ -谷甾醇在动物体内能够有效抑制肿瘤细胞的生长并促进癌细胞的凋亡。除此之外,从马鞭草中提取的 $\gamma$ -谷甾醇能够显著降低小鼠体内的血糖以及胆固醇含量,从而有效控制患糖尿病小鼠的体重<sup>[23]</sup>。因此,丰富的 $\gamma$ -谷甾醇含量表明冬枣核油具有独特的营养价值。除了 $\gamma$ -谷甾醇外,豆甾醇及其类似物豆甾烯醇在冬枣核油中也较多,分别在总不皂化物的15.08%和8.36%。有研究表明<sup>[24]</sup>,豆甾醇在抗肿瘤、降低血液胆固醇、抗骨关节炎等方面发挥着重要作用。在冬枣核油中也检测到一定含量的角鲨烯。作为合成植物油中类固醇物质的前体物,角鲨烯通常存在于鲨鱼肝油和橄榄油中,在其他植物油中并不常见<sup>[25]</sup>。

冬枣核油中共检测出3种生育酚和2种生育三烯酚,分别为 $\alpha$ -生育酚、 $\gamma$ -生育酚、 $\delta$ -生育酚、 $\alpha$ -生育三烯酚和 $\beta$ -生育三烯酚。与大多数植物油相同,冬枣核油中 $\gamma$ -生育酚的含量(106.34 mg/kg)最高。常见的植物油中不含或仅含有含量很低的生育三烯酚,而在冬枣核油中检测到 $\alpha$ -生育三烯酚和 $\beta$ -生育三烯酚,含量分别为27.31 mg/kg和28.11 mg/kg。

## 2.4 冬枣核油的抗氧化能力(见图1)

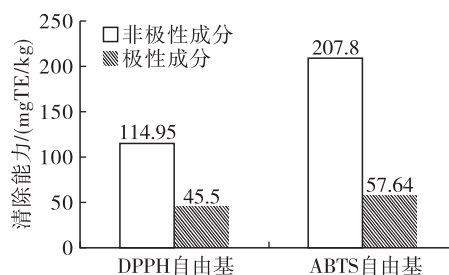


图1 冬枣核油中极性与非极性成分的抗氧化能力

从图1可以看出,冬枣核油中非极性成分的自由基清除能力高于极性成分。这可能是由于油脂是弱极性物质,极性较大的抗氧化成分不溶于油脂,而中性或极性较低的抗氧化成分可以很好地存在于油脂中。与常见的植物油相比<sup>[26]</sup>,冬枣核油中极性成分清除 DPPH 自由基的能力(45.5 mgTE/kg)较低,仅与椰子油和油茶籽油的相当,而其非极性成分清除 DPPH 自由基的能力(114.95 mgTE/kg)与芝麻油和花生油的接近;另外,冬枣核油中极性成分清除 ABTS 自由基的能力较弱,低于大部分常见的植

物油。

### 3 结 论

冬枣核油含有 11 种脂肪酸, 不饱和脂肪酸占 74.79%, 其中油酸与亚油酸的含量分别为 39.34% 和 33.74%。在冬枣核油中共检测出 14 种不皂化物, 其中  $\gamma$ -谷甾醇含量最高, 占总不皂化物的 53.11%。 $\gamma$ -谷甾醇很少存在于植物油中, 冬枣核油含有丰富的  $\gamma$ -谷甾醇, 表明其具有独特的营养价值。冬枣核油中含有 3 种生育酚和 2 种生育三烯酚, 其中  $\gamma$ -生育酚的含量(106.34 mg/kg)最高, 并且含有在食用油中并不常见的  $\alpha$ -生育三烯酚和  $\beta$ -生育三烯酚。冬枣核油中非极性成分的自由基清除能力高于极性成分。

### 参考文献:

- [1] 李守勇, 续九如, 张华丽, 等. 冬枣研究进展[J]. 中国果树, 2004, 26(1): 47-51.
- [2] CHEN C F, LEE J F, WANG D, et al. Water extract of *Zizyphus jujube* attenuates ischemia/reperfusion-induced liver injury in rats[J]. Transplant Proc, 2010, 42(3): 741-743.
- [3] 胡迎芬. 冬枣黄酮的提取分离及抗氧化、抑瘤活性研究[D]. 山东 青岛: 青岛大学, 2009.
- [4] SHEN X C, TANG Y P, YANG R H, et al. The protective effect of *Zizyphus jujube* fruit on carbon tetrachloride-induced hepatic injury in mice by antioxidative activities[J]. J Ethnopharmacol, 2009, 122(3): 555-560.
- [5] KIM Y J, SON D Y. Antioxidant effects of solvent extracts from the dried jujube (*Zizyphus jujube*) sarcocarp, seed, and leaf via sonication[J]. Food Sci Biotechnol, 2011, 20(1): 167-173.
- [6] 常世敏, 生吉萍, 申琳. 冬枣果皮红色素提取及其性质的分析研究[J]. 保鲜与加工, 2004, 4(5): 18-20.
- [7] 蒲云峰, 张娜, 李述刚. 新疆冬枣的营养及挥发性成分分析[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(13): 7715-7717.
- [8] 袁亚娜. 冬枣黄酮类提取、纯化及其抗氧化性能的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2013.
- [9] 王永进, 刘文韬, 曹睿智, 等. 桃金娘籽油理化指标及成分分析[J]. 中国油脂, 2018, 43(12): 126-129.
- [10] LUDDY F E, BARFORD R A, HERB S F, et al. Pancreatic lipase hydrolysis of triglycerides by a semimicro technique[J]. J Am Oil Chem Soc, 1964, 41: 693-696.
- [11] 姚云平, 刘文韬, 齐月, 等. 冬瓜籽油的理化指标及营养成分的分析[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(3): 111-116.
- [12] SHI L K, LI Z, JIN Q Z, et al. Effects of adsorption on polycyclic aromatic hydrocarbon, lipid characteristic, oxidative stability and free radical scavenging capacity of sesame oil[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2017, 119: 1700062.
- [13] SHI L K, ZHENG L, LIU R J, et al. Chemical characterization, oxidative stability, and in vitro antioxidant capacity of sesame oils extracted by supercritical and subcritical techniques and conventional methods: a comparative study using chemometrics[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2017, 120: 1700326.
- [14] 李斌, 裴立群, 宋少芳, 等. 气相色谱法分析植物油中的脂肪酸[J]. 分析试验室, 2014, 33(5): 528-532.
- [15] 杨春英, 刘学铭, 陈智毅. 15 种食用植物油脂脂肪酸的气相色谱-质谱分析[J]. 食品科学, 2013, 34(6): 211-214.
- [16] 陈静. 高油酸花生遗传育种研究进展[J]. 植物遗传资源学报, 2011, 12(2): 190-196.
- [17] TRUITT A, MENEILL G, VANDERHOEK J. Antiplatelet effects of conjugated linoleic acid isomers[J]. Biochim Biophys Acta, 1999, 1438(2): 239-246.
- [18] CHAN K L, PILLON N J, SIVALOGANATHAN D M, et al. Palmitoleate reverses high fat-induced proinflammatory macrophage polarization via AMP-activated protein Kinase (AMPK)[J]. J Biol Chem, 2015, 290(27): 16979-16988.
- [19] IKEDA I, SASAKI E, YASUNAMI H, et al. Digestion and lymphatic transport of eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids given in the form of triacylglycerol, free acid and ethyl ester in rats[J]. Biochim Biophys Acta, 1995, 1259: 297-304.
- [20] CHRISTENSEN M S, HOY C E, BECKER C C, et al. Intestinal absorption and lymphatic transport of eicosapentaenoic (EPA), docosahexaenoic (DHA), and decanoic acids: dependence on intramolecular triacylglycerol structure[J]. Am J Clin Nutr, 1995, 61: 56-61.
- [21] 屠瑞莹, 吴国华, 罗仁才, 等. 北京市售食用植物油植物甾醇构成及含量分析[J]. 首都公共卫生, 2018(2): 84-88.
- [22] SUNDARRAJ S, THANGAM R, SREEVANI V, et al.  $\gamma$ -Sitosterol from *Acacia nilotica* L. induces G2/M cell cycle arrest and apoptosis through c-Myc suppression in MCF-7 and A549 cells[J]. J Ethnopharmacol, 2012, 141(3): 803-809.
- [23] BALAMURUGAN R, DURAI PANDIVAN V, IGNACI-MUTHU S. Antidiabetic activity of  $\gamma$ -sitosterol isolated from *Lippia nodiflora* L. in streptozotocin induced diabetic rats[J]. Eur J Pharmacol, 2014, 667(3): 410-418.
- [24] 周志远, 卢群, 刘洋, 等. 豆甾醇的研究及开发进展[J]. 中国当代医药, 2015, 22(24): 15-17.
- [25] SHAHIDI F. Baley's industrial oil and fat products[M]. 6th ed. New York: Wiley, 2005.
- [26] 刘慧敏. 不同植物油微量成分与抗氧化能力的相关性研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2015.