

8种枣核油脂肪酸组成及含量分析与比较

张仁堂, 张利, 孙欣, 张克乾

(山东农业大学食品科学与工程学院, 山东省高校食品加工技术与质量控制重点实验室, 山东泰安 271018)

摘要:对8种枣核(贡枣、晋枣、骨头枣、北樱枣、秤砣枣、敦煌大枣、滩枣、鸡心枣)油的脂肪酸组成与含量进行分析。结果表明:8种枣核油共检出24种脂肪酸,包括13种饱和脂肪酸、11种不饱和脂肪酸;饱和脂肪酸主要为棕榈酸、硬脂酸,不饱和脂肪酸主要为亚油酸、油酸、棕榈油酸;秤砣枣核油不饱和脂肪酸含量最高,达到84.55%;北樱枣核油、秤砣枣核油、滩枣核油和鸡心枣核油中油酸和亚油酸含量较高;贡枣核油、晋枣核油、骨头枣核油和敦煌大枣核油的棕榈酸含量较高;贡枣核油中亚麻酸含量最高,达到3.57%。采用聚类分析、主成分分析及线性判别分析,通过枣核油脂肪酸组成和含量可以实现8种枣核油的有效分类与区分,为不同品种大枣的分类判别与枣种质资源研究提供了新方法。

关键词:枣核;枣核油;脂肪酸;不饱和脂肪酸;聚类分析;主成分分析;线性判别分析;种质资源

中图分类号:TS225.6;TQ646 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2021)02-0093-05

Comparison and analysis on fatty acids of eight jujube pit oils

ZHANG Rentang, ZHANG Li, SUN Xin, ZHANG Keqian

(Key Laboratory of Food Processing Technology and Quality Control in Shandong Province, College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, Shandong, China)

Abstract: Oils were extracted from eight jujube pits, including Gongzao, Jinzao, Gutouzao, Beiyinzao, Chengtuozaos, Dunhuangdazao, Tanzaos and Jixinzao, and the composition and content of fatty acids in the eight jujube pit oils were detected. The results showed that 24 fatty acids were found in jujube pit oils including 13 saturated fatty acids and 11 unsaturated fatty acids. Saturated fatty acids mainly included palmitic acid and stearic acid, and unsaturated fatty acids mainly included oleic acid, palmitoleic acid. The content of unsaturated fatty acids of Chengtuozaos pit oil was the highest and reached 84.55%. The contents of oleic acid and linoleic acid in Beiyinzao, Chengtuozaos, Tanzaos and Jixinzao pit oils were higher, while the contents of palmitic acid were higher in Gongzao, Jinzao, Gutouzao and Dunhuangdazao pit oils. The linolenic acid in Gongzao pit oil was the highest, reaching 3.57%. Meanwhile, the class analysis, principal component analysis and linear discriminant analysis showed that the fatty acid composition and content of jujube pit oils could be used to discriminate jujube pit oils cultivars, providing a new method for the classification and discrimination of different varieties of jujube and the research of jujube germplasm resources.

Key words: jujube pit; jujube pit oil; fatty acid; unsaturated fatty acid; class analysis; principal component analysis; linear discriminant analysis; germplasm resource

收稿日期:2020-04-29;修回日期:2020-11-11

基金项目:山东省重点研发计划项目(2016GNC113015);山东省2017年度农业重大应用技术创新项目;2019年度山东省重点研发计划(公益类专项)(2019GNC106061);佳县红润枣业专业合作社横向课题

作者简介:张仁堂(1978),男,副教授,博士,研究方向为果蔬加工及功能食品创制(E-mail)rentangzhang@163.com。

红枣是我国重要的药食同源资源,是鼠李科枣属植物。枣树起源于中国,迄今已有4000多年的栽培历史,在我国的栽培面积和产量占世界的95%以上^[1]。截至2019年,我国红枣栽培面积已经达到200万hm²左右,产量达到900多万t,成为我国部分地区,尤其是沿黄河流域的主要经济来源之一。红

枣中富含多糖、多酚、维生素、黄酮、三萜酸等生理活性物质,具有抗菌消炎、防癌抗癌等功效。同时,枣核具有生津止渴、促进唾液分泌、治疗某些疮疖等作用^[2]。近年来,枣肉开发利用研究较多,但对枣核的相关研究较少,目前主要以废弃或作燃料为主,少量用作加工活性炭、糠醛等原料,造成了资源浪费及环境污染。枣核占大枣质量的10%~20%,我国每年的枣核产量为90万~180万t,研究开发利用枣核实现综合利用,对红枣产业增值具有重要意义。对于枣核的研究,田梦琪^[2]分析了陕西佳县枣核的化学成分;刘世军等^[3]开展了利用枣核开发糠醛的研究;刘文涛等^[4]研究了冬枣核油的营养成分及抗氧化能力。相比葡萄籽油^[5]、核桃油^[6]、瓜蒌籽油^[7]等,目前对于不同品种枣核油的脂肪酸组成及含量的差异研究尚未有相关报道。本文对8个品种枣核油的脂肪酸组成及含量进行比较分析,以期为枣核油的开发加工利用奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

贡枣、晋枣、骨头枣、北樱枣、秤砣枣、敦煌大枣、滩枣、鸡心枣,均取自于山东省乐陵市百枣园(国家种质资源库)。8种红枣的栽培管理等环境条件相同,采收时间2019年9月15日,成熟度为上色50%~80%红色阶段。采收后立即随车在4~8℃条件下3h内运送到学校实验室,于-18℃冷冻保藏待用。

氢氧化钠、甲醇、三氟化硼、正己烷、无水硫酸钠,均为分析纯,山东禹王实业有限公司;37种脂肪酸甲酯混合标准品,美国Sigma-Aldrich公司。

1.1.2 仪器与设备

AX124Z电子天平(0.001g),奥豪斯仪器(常州)有限公司;101-2ES烘箱,北京市永光明医疗仪器厂;HH-6恒温水浴锅,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;TG16离心机,长沙英泰仪器有限公司;TQ8030气相色谱-质谱联用仪,日本岛津;VF-wax mS柱(0.25mm×60m,0.25μm),美国瓦里安。

1.2 实验方法

1.2.1 原料处理

将8种大枣的枣肉去除,每个品种取20个枣核,放置于清水中洗干净,去除附带的枣肉,得到干净枣核。将枣核在100℃下烘干24h,取出,粉碎,待测。

1.2.2 枣核油的提取

8种枣核油的提取参考郑辉煌等^[8]的方法进行。

1.2.3 脂肪酸组成的GC-MS分析

1.2.3.1 甲酯化

参照GB 5009.168—2016进行甲酯化。

1.2.3.2 GC-MS条件

VF-wax mS色谱柱(0.25mm×60m,0.25μm),进样口温度250℃;进样时间1min;升温程序为初始温度50℃,以10℃/min升至200℃,以4℃/min升至260℃,再以10℃/min升至270℃,保持10min;汽化室温度250℃;进样量1μL;载气(He)流量1mL/min;分流比25:1。电子轰击离子源;离子源温度230℃;接口温度220℃;检测器电压0.1kV;电子能量70eV;发射电流34.6μA;质量扫描范围(*m/z*)45~500;溶剂延迟时间3min;Full Scan模式。通过标准品与NIST-11数据库进行定性,峰面积归一化法定量。

1.2.4 数据处理

实验数据分析采用SPSS 22.0,数据采用“平均值±标准偏差”表示,差异显著性采用Duncan($p < 0.05$)检验。聚类分析、主成分分析及线性判别分析均采用SPSS软件。作图采用Origin 9.0软件。

2 结果与讨论

2.1 8种枣核油中脂肪酸组成及相对含量(见表1)

由表1可看出,8种枣核油中共检出24种脂肪酸,包括13种饱和脂肪酸,11种不饱和脂肪酸,其中多不饱和脂肪酸6种,单不饱和脂肪酸5种,主要脂肪酸为油酸、亚油酸、棕榈酸、棕榈油酸、十七烷酸、硬脂酸、花生酸等。8种枣核油中脂肪酸检出数量为:滩枣核油与鸡心枣核油18种,北樱枣核油17种,晋枣核油、骨头枣核油及秤砣枣核油14种,贡枣核油13种,敦煌大枣核油12种。脂肪酸检出数量远比冬枣核油(11种)^[4]的多。另外,部分脂肪酸只是在少数枣核油中检出,如癸酸仅在鸡心枣核油中检出,十一酸仅在秤砣枣核油中检出, γ -亚麻酸仅在滩枣核油中检出,二十碳五烯酸仅在敦煌大枣核油中检出。结果说明,不同品种枣核油的脂肪酸组成有所不同。

由表1可看出:8种枣核油中饱和脂肪酸含量在15.46%~53.58%,主要为棕榈酸和硬脂酸;不饱和脂肪酸含量在46.44%~84.55%,主要为油酸、亚油酸。其中,不饱和脂肪酸含量最高的是秤砣枣核油,达到84.55%,其次是滩枣核油、鸡心枣核

油与北樱枣核油,含量分别为82.85%、78.74%、78.39%。这4种枣核油中不饱和脂肪酸含量均高于冬枣核油(74.79%)^[4]的,而贡枣核油、晋枣核油、骨头枣核油与敦煌大枣核油不饱和脂肪酸含量低于冬枣核油的。

从脂肪酸含量来看,8种枣核油中油酸、亚油酸和棕榈酸含量较高,分别为6.58%~31.90%,23.93%~49.91%和11.13%~37.54%。亚油酸为人体必需脂肪酸,具有防癌抗癌、增加运动能力及有助于孕妇骨骼健康等重要功能^[9]。从亚油酸含量看,秤砣枣核油中亚油酸含量最高,达到

49.91%,其次为滩枣核油、北樱枣核油和鸡心枣核油,含量分别为45.29%、44.02%和43.95%,再次是贡枣核油(34.09%)、敦煌大枣核油(32.20%),晋枣核油的最低,为23.93%,前4种枣核油中亚油酸含量均高于冬枣核油(39.34%)^[4]的。从油酸含量看,8种枣核油中秤砣枣核油、滩枣核油、北樱枣核油和鸡心枣核油油酸含量较高,其中滩枣核油的最高,为31.90%。除晋枣核油外,其他7种枣核油中还检出亚麻酸,含量在0.63%~3.57%,其中贡枣核油的最高,为3.57%,其次是骨头枣核油(1.83%)与敦煌大枣核油(1.70%)。

表1 8种枣核油脂肪酸组成与相对含量

序号	脂肪酸	贡枣核油	晋枣核油	骨头枣核油	北樱枣核油	秤砣枣核油	敦煌大枣核油	滩枣核油	鸡心枣核油	%
1	己酸 C6:0	0.04	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	
2	辛酸 C8:0	0.14	0.18	ND	ND	ND	ND	0.004	ND	
3	癸酸 C10:0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.21	
4	十一酸 C11:0	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	
5	月桂酸 C12:0	0.70	1.20	1.33	0.02	ND	ND	0.03	1.04	
6	肉豆蔻酸 C14:0	1.05	1.96	1.77	0.12	0.16	1.12	0.12	1.04	
7	肉豆蔻烯酸 C14:1	ND	2.40	3.86	0.02	0.28	0.06	0.03	1.89	
8	十五酸 C15:0	0.84	0.40	0.46	0.05	0.08	ND	0.06	0.13	
9	棕榈酸 C16:0	30.63	37.54	37.37	13.41	11.13	35.36	11.54	13.30	
10	棕榈油酸 C16:1	6.48	10.20	9.74	0.26	0.80	5.60	0.38	3.43	
11	十七烷酸 C17:0	1.75	1.22	1.54	0.15	0.18	1.76	0.11	0.25	
12	十七碳烯酸 C17:1	ND	ND	ND	0.13	ND	ND	0.07	ND	
13	硬脂酸 C18:0	5.04	4.64	4.32	3.22	1.91	9.06	2.38	2.09	
14	油酸 C18:1n9c	12.32	10.64	6.58	25.79	30.15	10.07	31.90	25.30	
15	亚油酸 C18:2n6c	34.09	23.93	24.09	44.02	49.91	32.20	45.29	43.95	
16	γ -亚麻酸 C18:3n6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.03	ND	
17	亚麻酸 C18:3n3	3.57	ND	1.83	0.98	1.13	1.70	0.63	1.40	
18	花生酸 C20:0	3.36	3.28	3.35	2.14	1.07	2.48	1.44	1.42	
19	顺-11-二十碳烯酸 C20:1	ND	ND	ND	6.97	2.28	ND	4.40	2.62	
20	顺,顺-11,14-二十碳二烯酸 C20:2	ND	ND	ND	0.22	ND	ND	0.12	0.15	
21	二十一烷酸 C21:0	ND	0.94	ND	0.09	ND	ND	ND	0.25	
22	顺-11,14,17-二十碳三烯酸 C20:3n3	ND	ND	0.34	ND	ND	ND	ND	ND	
23	山嵛酸 C22:0	ND	1.46	3.44	2.40	0.92	0.58	1.46	1.51	
24	二十碳五烯酸 C20:5n3	ND	ND	ND	ND	ND	1.03	ND	ND	

注:ND表示未检出。

2.2 8种枣核油脂肪酸聚类分析

聚类分析可以根据特征性指标的数据将研究对象分为不同的簇,同一簇对象具有很大的相似性,不同簇则有很大的差异性。8种枣核油根据脂肪酸组成与含量进行聚类分析,结果如图1所示。从图1可以看出,第一层次聚类共分为两簇,第一簇包括北

樱枣核油、滩枣核油,贡枣核油、晋枣核油、骨头枣核油、秤砣枣核油、敦煌大枣核油、鸡心枣核油为第二簇。这说明,北樱枣核油与滩枣核油有相似性,剩余6种枣核油有相似性,但两簇之间有很大的差异性。随着进一步聚类,分为了三簇,即第一簇北樱枣核油,第二簇滩枣核油,第三簇为剩余的6种枣核油。

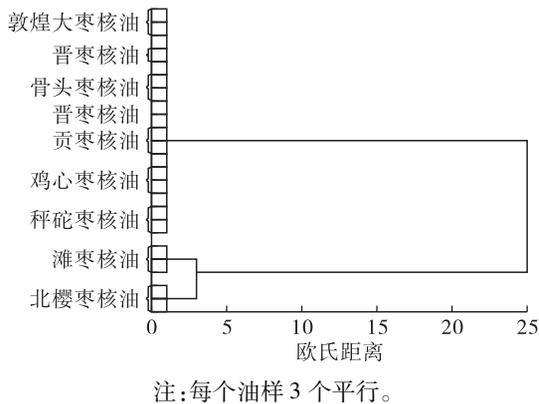


图 1 8 种枣核油脂肪酸聚类分析树状图

2.3 8 种枣核油脂肪酸主成分分析

主成分分析(PCA)可以更好地分析 24 种脂肪酸在 8 种枣核油中的表征程度。以特征值大于 1 为判定依据,得到 5 个主成分,其对应的特征值相关变量见表 2。

表 2 枣核油脂肪酸主成分特征值相关变量

项目	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4	主成分 5
特征值	13.048	5.696	1.923	1.196	1.162
变异比例/%	54.366	23.734	8.611	4.909	4.828

由表 2 看出,5 个主成分代表了全部变化的 95.938%,其中主成分 1 代表了全部变化的 54.366%,主成分 2 代表了 23.734%,因此这两个主成分所代表的变化值对整体影响最大。由主成分 1、2 所确定的脂肪酸结果如图 2 所示。

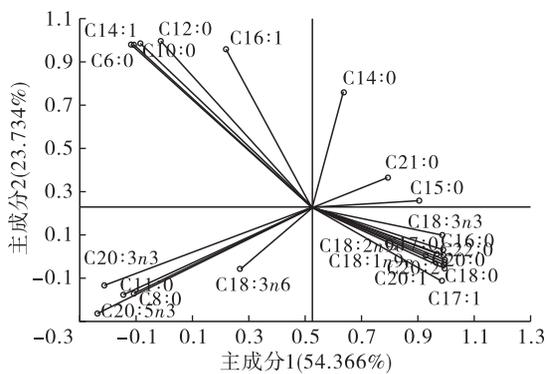


图 2 脂肪酸主成分 1 与主成分 2 示意图

由图 2 可以看出,因子分析结果与主成分 1(山萘酸、花生酸、顺-11-二十烯酸、硬脂酸、顺,顺-11,14-二十碳二烯酸、十七烷酸、棕榈酸、亚麻酸、十七碳烯酸、亚油酸、油酸、十五酸、二十一烷酸)呈正相关,与主成分 2(月桂酸、癸酸、肉豆蔻烯酸、己酸、棕榈油酸、肉豆蔻酸)呈正相关。通过主成分 1、2 对 8 种枣核油进行分析,结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出,主成分 1、2 可以实现对 8 种枣核油的区分,其中北樱枣核油、滩枣核油、鸡心枣核油区分明显,晋枣核油、贡枣核油、骨头枣核油、秤

砣枣核油、敦煌大枣核油相对比较集中,但是彼此之间未有交叉现象,可以区别开。这种差别可能是由于枣核品种不同造成的。因此,脂肪酸可以作为枣核及大枣种类区别的判定依据,进而对研究大枣种质资源有重要作用。

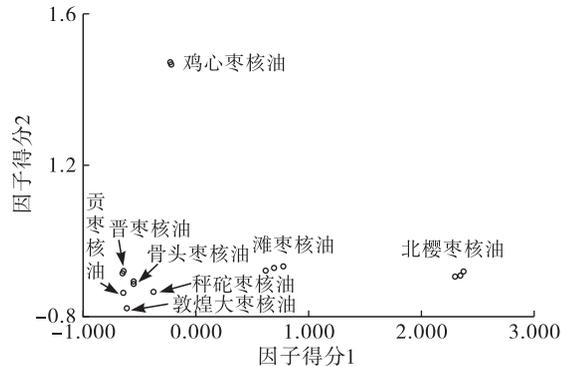


图 3 8 种枣核油脂肪酸主成分分析

2.4 线性判别分析

线性判别分析(Linear Discriminant Analysis, LDA)也称之为 Fisher 线性判别,是一种试图通过找到事件特征的线性组合进行区分的方法。在主成分分析的基础上,将主成分 1、2 进行线性判别分析,8 种枣核油脂肪酸线性判别分析结果如图 4 所示。

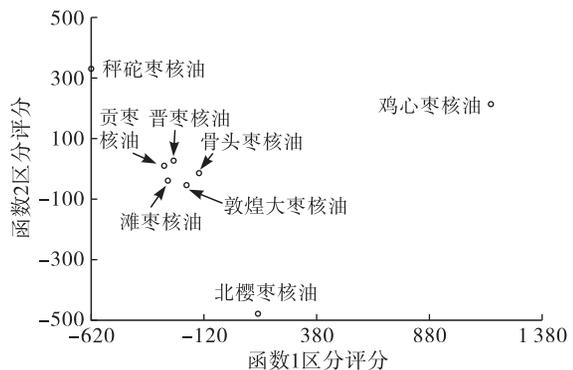


图 4 8 种枣核油脂肪酸线性判别分析

从图 4 可以看出,以 24 种脂肪酸作为线性判别分析指标,北樱枣核油、鸡心枣核油、秤砣枣核油判别区分明显,晋枣核油、贡枣核油、骨头枣核油、滩枣核油、敦煌大枣核油相对集中,但是仍可以判别区分,且相互之间未出现交叉现象。该结论也已通过验证。因此,脂肪酸的组成与含量可作为不同品种枣核进行判别区分的依据之一。

3 结论

利用气相色谱-质谱联用技术对 8 种枣核油脂肪酸组成进行分析。结果表明,8 种枣核油中共检出 24 种脂肪酸,包括 13 种饱和脂肪酸、11 种不饱和脂肪酸。饱和脂肪酸主要为棕榈酸和硬脂酸,不
(下转第 101 页)

mmol/kg)指标达到了GB 2716—2018标准要求。

番木瓜籽油不饱和脂肪酸含量(86.54%)较高,主要是油酸((44.03 ± 1.21)%)和亚油酸((42.25 ± 1.32)%) ;同时富含生育酚,含量为(150.41 ± 3.13) mg/kg;此外还含有少量β-谷甾醇、菜油甾醇。番木瓜籽油清除DPPH自由基和羟自由基的IC₅₀值分别为9.21 mg/mL和0.53 mg/mL。在模拟储藏过程(60℃,10 d)中番木瓜籽油过氧化值均处于国标限量范围内,180℃加热3 h,其过氧化值较低(<10 mmol/kg)。

参考文献:

- [1] 张健唯,安娜,张智,等. 番木瓜籽油的功效及提取方法研究进展[J]. 绿色科技, 2017(14): 269-271.
- [2] PASSERA C, SPETTOLI P. Chemical composition of papaya seeds[J]. Plant Food Hum Nutr, 1981, 31(1): 77-83.
- [3] 刘书成,邓楚津,钟益强,等. 番木瓜籽油的提取工艺优化及其理化特性[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(8): 42-46.
- [4] 秦贞苗,赖伟勇,张俊清,等. 番木瓜籽油的超临界萃取工艺及其脂肪酸组成分析[J]. 广州化工, 2015, 43(18): 50-51,71.
- [5] 马路凯. 植物油中丙二醛、4-羟基-2-己烯醛和4-羟基-2-壬烯醛的热响应机制研究[D]. 广州:华南理工大学, 2019.
- [6] 李柰,樊琛,李小波,等. 食用植物油中生育酚含量测定方法优化及分析[J]. 食品科学技术学报, 2015, 33

(3): 59-63,69.

- [7] 邱丰艳,丁力,曹红云. 高效液相色谱法测定油脂中β-谷甾醇的含量[J]. 中国油脂, 2014, 39(7): 91-95.
- [8] 邓叶俊,黄立新,张彩虹,等. 皱皮木瓜籽油提取工艺优化及其理化性质和抗氧化活性[J]. 食品科学, 2017, 38(10): 229-235.
- [9] 董迪迪,王鸿飞,周增群,等. 杨梅籽油抗氧化活性及其调节血脂作用的研究[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(5): 53-57.
- [10] 邓金良,刘玉兰,肖天真,等. 不同抗氧化剂对花生油和大豆油氧化稳定性及预测货架期的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(8): 35-40.
- [11] 朱绪春,乌云塔娜,姜仲茂,等. 3种野生扁桃油脂的理化性质及脂肪酸组成研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(3): 93-95.
- [12] 曹永强,谢甫缙,董丽杰,等. 大豆种子油酸含量研究进展[J]. 大豆科学, 2015, 34(2): 329-334.
- [13] 张可,滕域晰,胡凯,等. 共轭亚油酸合成原料的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(3): 139-146.
- [14] 曹君,李红艳,邓泽元. 植物油氧化稳定性的研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(7): 378-382,386.
- [15] 周洋,杨文婧,操丽丽,等. 生育酚抑制油脂氧化机制研究进展[J]. 中国油脂, 2018, 43(8): 32-38.
- [16] 张建飞,朱雪梅,熊华,等. α-生育酚在玉米油、大豆油和茶油中的抗氧化动力学研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(4): 27-32.
- [17] 刘威良,姬显,黄艾祥. β-谷甾醇的研究及开发进展[J]. 农产品加工, 2019(1): 77-79,82.

(上接第96页)

饱和脂肪酸主要为油酸、亚油酸和棕榈油酸。秤砣枣核中的不饱和脂肪酸含量最高,达84.55%。亚油酸含量最高的为秤砣枣核油,达到49.91%,其次为滩枣核油、北樱枣核油和鸡心枣核油,贡枣核油、晋枣核油、骨头枣核油、敦煌大枣核油中棕榈油酸含量较高。通过聚类分析、主成分分析与线性判别分析,8种枣核油可以依据脂肪酸组成与含量进行分类和区分,为大枣品种及其种质资源研究提供了参考依据。

参考文献:

- [1] SUN X, GU D, FU Q, et al. Content variations in compositions and volatile component in jujube fruits during the blacking process[J]. Food Sci Nutr, 2019, 7(4): 1387-1395.
- [2] 田梦琪. 枣核中化学成分的研究[D]. 西安:西北大学, 2019.

- [3] 刘世军,段长浩,唐志书,等. 利用大枣核壳制备糠醛的工艺研究[J]. 应用化工, 2017, 46(11): 2143-2145.
- [4] 刘文韬,刘子畅,周航,等. 冬枣核油的营养成分和抗氧化能力分析[J]. 中国油脂, 2020, 45(2): 141-144.
- [5] 刘颖,范婷婷,李笑梅,等. 葡萄籽油提取与微胶囊化研究[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(1): 65-69.
- [6] 陈向明,王华苓,马芹芬. 山核桃外蒲壳提取物对食用油脂的抗氧化性研究[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(6): 109-112.
- [7] 吴定,黄卉卉,孙嘉文,等. 瓜蒌籽油超临界CO₂萃取工艺条件优化研究[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(9): 61-65.
- [8] 郑辉煌,丁立好,黄彬,等. 4种豆类植物种子油脂的提取与分析[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(7): 75-79.
- [9] RECHE J, ALMANSA M S, HERNANDEZ F, et al. Fatty acid profile of peel and pulp of Spanish jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) fruit[J]. Food Chem, 2019, 295: 247-253.