

红枣不同部位中有效成分含量的比较研究

刘聪, 海妮, 张英

(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江杭州 310058)

摘要: 为了研究红枣不同组分的营养成分分布情况, 以山东大枣(骏枣)、和田玉枣(骏枣)和若羌灰枣(灰枣)为试验样品, 采用比色法、高效液相色谱(HPLC)法等, 对枣果不同部位(枣肉、枣皮和枣核)中的多糖、总黄酮、总酚、三萜和环磷酸腺苷(cAMP)含量进行分析测定。结果表明枣皮中的总酚和总黄酮含量分别为0.77~1.20%和0.29~0.43%, 显著高于枣肉和枣核($p < 0.01$); 三萜类物质主要分布在枣皮和枣肉中, 约0.36~0.40 mg/g, 枣核中含量最少; 多糖在枣肉中含量最高(4.72~6.13%), 枣核中含量最低(0.67~1.30%); cAMP在枣皮及枣肉中含量最高, 在不同品种间分布差异显著, 其中和田玉枣的皮和肉中cAMP含量(0.27 mg/g、0.34 mg/g)显著高于其他两个品种($p < 0.05$); 常规非可食用部位(枣皮和枣核)占枣果总质量的20~30%。因此红枣的非可食部分的营养成分含量较高, 有较好的开发前景和深加工利用价值。

关键词: 红枣; 营养成分; 含量与分布; 枣皮; 枣肉; 枣核

文章编号: 1673-9078(2014)3-258-261

The Content Variation of Phytochemicals in Different Parts of Chinese Jujube from Different Cultivars

LIU Cong, HAI Ni, ZHANG Ying

(College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Phytochemicals, such as polysaccharide, flavonoid, total phenol, triterpene and cyclic adenosine monophosphate (cAMP), were studied in different parts (pulp, peels and seeds) of three Chinese jujube cultivars: Shandongdazao, Hetianyuzao and Ruoqianghuizao. The results showed that the inedible parts (peels and seeds) contained 20~30% total weight of Chinese jujube. The peel of all cultivars had the highest total flavonoids (0.29~0.43%) and total phenol (0.77~1.20%). Peels and pulps also contained the highest triterpene in jujube cultivars (0.36~0.40 mg/g), significantly higher than that in seeds. The pulp had the highest polysaccharide of 4.72~6.13%. cAMP was mainly distributed in pulps and peels, ranging from 7.22 to 33.56 mg/g, and it had significant difference between different varieties. In addition, cAMP content in the peels and pulps of Hetianyuzao (0.27-0.34 mg/g) was much higher than those in the other two cultivars. Therefore, phytochemicals in the inedible parts of Chinese jujube are proved to have applicable values and potential on deep processing.

Key words: Chinese jujube; phytochemicals; content and distribution; jujube peel; jujube pulp; jujube seed

红枣 (*Zizyphus jujuba dates*), 是鼠李科 (*Rhamnaceae*) 枣属植物枣树 (*Zizyphus jujube* Mill) 的果实。枣树原产我国, 栽培历史悠久。考古发现, 河南新郑裴李岗新石器时代的遗址中有炭化枣核, 标志着农耕文明尚未兴起之前, 红枣已被广泛利用; 战国时期, 红枣成为重要的果品和常用中药, 与桃、杏、李、栗并称为我国的“五果”。红枣的药用价值早在《名医别录》、《本草纲目》、《齐民药术》、《百华子本草》等中就有记载, 其味甘性温, 入心、脾、胃经, 久食

收稿日期: 2013-10-31

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (2012X22X003-6)

作者简介: 刘聪 (1989-), 女, 硕士, 从事天然植物化学素开发利用的研究

通讯作者: 张英 (1961-), 女, 博士, 教授, 研究方向为天然产物与功能性

食品

有补气、养血、益脾胃、通九窍、和百药、润肤养颜、益智延年、养生保健等功效。红枣中含有丰富的有机酸、维生素(A、B、C等)和钙、铁、锌、钾、硒等矿物质和微量元素^[1], 还含有大量的多糖^[2]、总酚类化合物^[3]、环磷酸腺苷(cAMP)^[4]、五环三萜类物质、皂甙等植物化学素。有研究表明^[5]: 红枣中环磷酸腺苷含量为100~600 nmoL/g, 在180多种天然植物中含量最高, 约为动物肝、脑组织中的10倍, 极具开发利用价值。

红枣目前在我国广为种植, 山东、新疆、河北等为生产大省。其中, 新疆哈密、和田、阿克苏等南疆地区由于降水量少、蒸发量大、日照时间长、昼夜温差大等原因, 十分有利于红枣果实的营养积累, 枣品优良, 已初步形成了一批以“和田玉枣”、“若羌灰枣”

和“哈密大枣”为代表的著名红枣品牌。然而,随着种植面积的不断扩大和枣树盛果期的到来,红枣的产量将越来越大,贮藏保鲜和加工转化的问题凸显,部分地区已经出现了枣贱伤农的现象。因此为了提高红枣的附加值,枣果精深加工和综合利用的问题亟待解决。近年来,对红枣营养成分及功能性成分的研究已有不少工作^[1,6],但对枣果不同部位中功能性成分分布的相关研究却很少见。本文着重比较研究了三种代表性红枣品种枣皮、枣肉、枣核中植物化学素的含量,以期对红枣的精深加工和综合利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验原材料

选取三种代表性的红枣为研究对象。若羌灰枣(灰枣):乌鲁木齐市齐兴华腾工贸有限公司西山加工厂生产,生产日期2013年5月23日;和田玉枣(骏枣):和田昆仑山枣业有限公司生产,生产日期:2013年5月11日;山东大枣(骏枣):上海和禾煜易有限公司第一分公司生产,生产日期:2013年5月26日,以上均为市售产品。

葡萄糖、芦丁、没食子酸、cAMP、熊果酸等均为HPLC纯,购自美国Sigma公司;甲醇、磷酸二氢钾为色谱纯试剂;亚硝酸钠、硝酸铝、氢氧化钠、乙醇、甲醇、苯酚、浓硫酸、冰醋酸、香草醛均为分析纯;福林试剂,购自天津华特化研科技有限公司;试验所用的水均为娃哈哈纯净水。

冷冻干燥机(CHRIST ALPHA 1-4 LSC),上海汇分电子科技有限公司;分析研磨机(IKA-A11),德国IKA公司;高效液相色谱仪(配有2996 PDA检测器),美国沃特世公司;Unitary Luna C18色谱柱(250 mm×4.60 mm, 5 μm),北京华谱新创科技有限公司;离心机(Hettich Universal 320R),德国Hettich公司;紫外可见分光光度计(7530G),上海惠普分析仪器有限公司;千万分之一电子天平(AGB5型),美国METTLER TOLEDO公司;旋转蒸发仪(RE-52),上海亚荣生化仪器厂。超声波清洗器(KQ500E),昆山市超声仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品预处理

将三种不同的红枣样品各20个,采用手工分离,获取枣皮、枣肉、枣核不同部位。所有物料冻干至恒重,磨粉,过40目筛,密封后置于-20℃的冷冻室中保存,即为9个待测的枣粉试样。

1.2.2 多糖含量测定

取枣粉试样1.00 g左右,加水16 mL,沸水浴回流提取2 h,抽滤,滤液减压浓缩至10 mL左右,转移至100 mL离心杯中,用95%乙醇调至体系含醇量80%左右,放入0~4℃冰箱中静置过夜;离心(4000 rpm、10 min)弃去上清液,残渣用水溶解、定容至50 mL,备用^[14,15]。以葡萄糖为标准品,采用苯酚-硫酸法测定多糖含量。

1.2.3 黄酮含量测定

取枣粉试样1.00 g左右,加70%乙醇16 mL,60℃水浴回流提取2.5 h,抽滤,取滤液用70%乙醇溶液定容至25 mL,备用。以芦丁为标准品,采用硝酸铝-亚硝酸钠比色法测定总黄酮含量^[16]。

1.2.4 总酚含量测定

试样处理同1.2.3。以没食子酸为标准品,采用福林-酚试剂法测定总酚含量。

1.2.5 三萜含量测定

准确称取1.00 g左右枣粉试样,加入20 mL甲醇,60℃水浴热回流提取2 h,抽滤,滤液用甲醇定容至25 mL,备用。以熊果酸为标准品,采用紫外分光光度法测定三萜含量。

1.2.6 cAMP含量测定

液相色谱条件:Unitary C₁₈色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相:甲醇:20 mmol/L磷酸二氢钾=15:85(V/V);流速:0.8 mL/min;检测波长:254 nm;进样量:10 μL;柱温:25℃。

标准曲线制作:称取cAMP标准品5.00 mg,加水溶解定容至50 mL,即得到浓度为0.1 mg/mL的cAMP标准储备液。分别取1、3、5、7、10 mL至100 mL容量瓶,用甲醇定容,过0.22 μm微孔滤膜,分别进样10 μL,色谱条件下进行分析,记录色谱峰面积,并进行回归处理,绘制标准曲线。以峰面积Y对质量浓度X进行线性回归,得cAMP的标准曲线回归方程为: $y=349195x+4222.7$ (n=5, r=0.9999)。

样品处理:准确称取1.00 g枣粉试样,加入15%(V/V)色谱纯甲醇25 mL,超声波处理20 min,旋至半干,用甲醇定容至25 mL,备用;用HPLC法测定,测试前样液过0.22 μm的微孔滤膜。根据cAMP标准曲线,计算出试样中cAMP含量。

1.3 数据统计与分析

根据不同目标物测定的试样处理要求,每份枣粉试样平行提取三次,每份样液平行测定三次。采用EXCEL和SAS 8.0软件进行数据统计。测定结果均值±标准偏差($\bar{x} \pm SD$)表示, $p < 0.05$ 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 不同红枣品种各部位质量比

三种市售的红枣品种三个不同部位的质量比如表1所示。

表1 枣果不同部位的质量百分比/%

Table 1 The quality of different parts of Jujube dates/%			
品种	枣核	枣皮	枣肉
若羌灰枣	6.46±0.64**	11.25±0.51**	82.29±4.22**
和田玉枣	6.25±0.96**	12.47±0.97**	81.28±8.80**
山东大枣	10.41±0.64	19.37±1.51	70.22±6.69

注：各指标以 Mean±SD 表示。与山东大枣比较，* 表示在 p=0.05 水平上显著，**在 p=0.01 水平上显著。

由表1可以看出三种品种枣不同部位所占的质量比略有差别。其中枣核大约占6~10%，皮占11~19%，肉含量占70~82%。若羌灰枣和和田玉枣的枣肉重量占了总重的80%以上，山东大枣的枣肉部位仅为70.22%，常规非可食部位接近30%。

2.2 枣果不同部位植物化学素的含量

2.2.1 枣果不同部位中多糖的含量

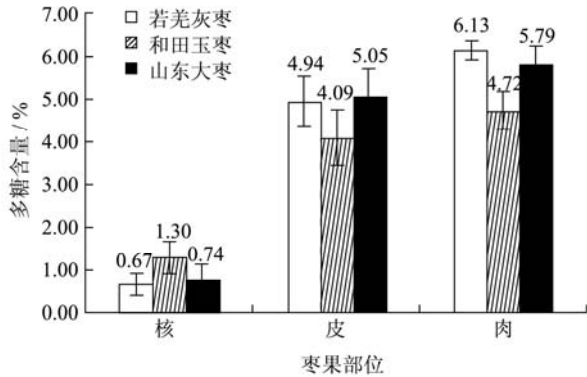


图1 三种红枣不同部位中多糖含量

Fig.1 Polysaccharide content in different parts of three jujube cultivars

由图1可知，枣皮和枣肉的多糖含量明显高于枣核。其中，多糖含量最高的为若羌灰枣的枣肉粉(6.13%)，含量最低的为若羌灰枣的枣核粉(0.67%)。另外，和田玉枣的枣皮(4.09%)与枣肉(4.72%)中的多糖含量相近。

2.2.2 枣果不同部位中总酚的含量

由图2可知，枣核中含有的总酚含量最少，枣皮和枣肉中总酚含量较多。其中，总酚含量最多的是山东大枣的枣皮和枣肉，分别含有1.20%和1.19%的总酚类物质。而总酚含量最少的为若羌灰枣的枣核，为0.36%。

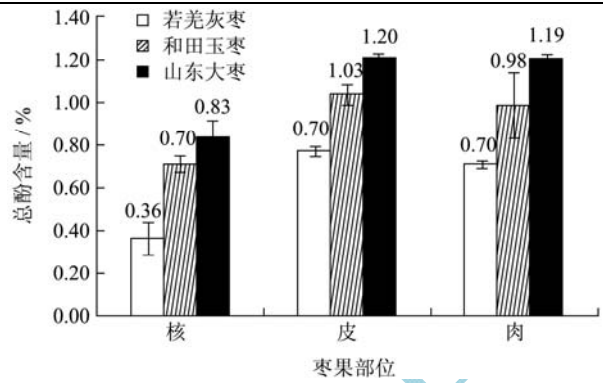


图2 三种红枣不同部位中总酚含量

Fig.2 Total phenol content in different parts of three jujube cultivars

2.2.3 枣果不同部位中总黄酮含量

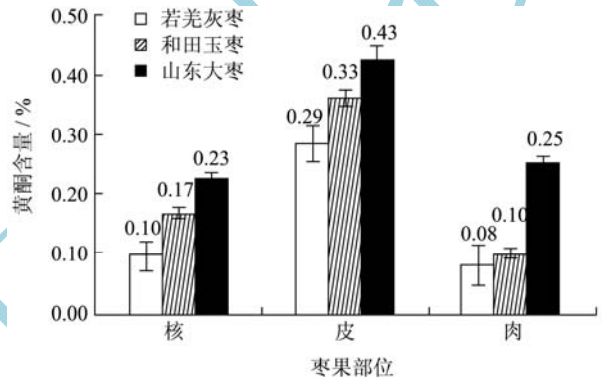


图3 三种红枣不同部位中总黄酮含量

Fig.3 Flavone content in different parts of three jujube cultivars

结果表明，三种不同品种的红枣枣皮中的总黄酮含量(0.29~0.43%)高于其他部位。总黄酮含量最高的是山东大枣的枣皮(0.43%)，最低的是若羌灰枣的枣肉(0.08%)。

2.2.4 枣果不同部位中三萜含量

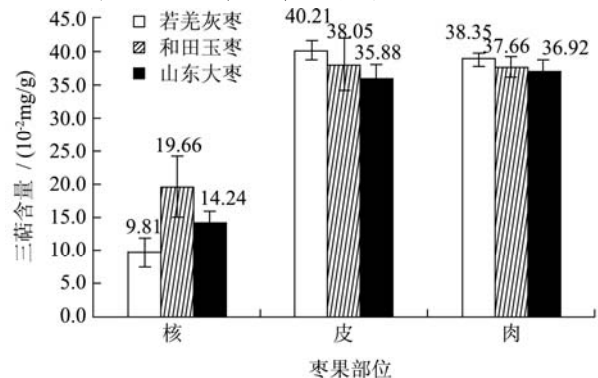


图4 三种红枣不同部位中三萜含量

Fig.4 Triterpene content in different parts of three jujube cultivars

从图4种可以看出，三萜类物质在三种枣果的不同部位中含量差异较大。其中，三萜含量最高的为若羌灰枣的枣皮(0.40 mg/g)，其次为若羌灰枣的枣肉(0.39 mg/g)、和田玉枣皮(0.38 mg/g)、和田玉枣肉

(0.38 mg/g) 及山东大枣的枣肉 (0.37 mg/g)。含量最少的若羌灰枣核中, 三萜类物质仅有 0.10 mg/g, 其次为山东大枣的枣核 (0.14 mg/g)。

2.2.5 枣果不同部位中 cAMP 含量

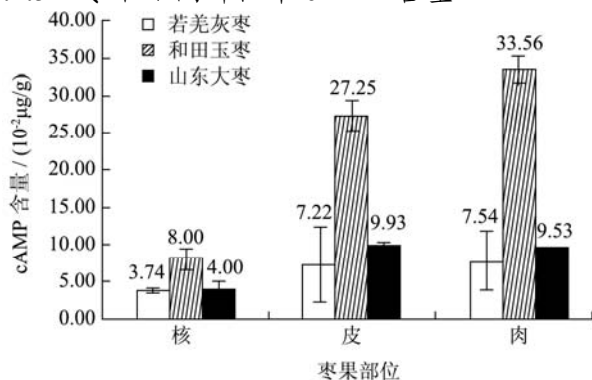


图5 三种红枣不同部位中 cAMP 含量

Fig.5 cAMP content in different parts of three jujube cultivars

由图 5 知, 和田玉枣中 cAMP 的含量与和田玉枣和山东大枣之间差异显著 ($p < 0.02$)。其中, 和田玉枣枣核中 cAMP 含量为 $8.00 \times 10^{-2} \mu\text{g/g}$, 约为若羌灰枣 ($3.74 \times 10^{-2} \mu\text{g/g}$) 和山东大枣 ($4.00 \times 10^{-2} \mu\text{g/g}$) 的两倍; 和田玉枣枣皮中 cAMP 含量为 $0.27 \mu\text{g/g}$, 远高于若羌灰枣枣皮中 cAMP ($7.22 \times 10^{-2} \mu\text{g/g}$) 和山东大枣枣皮中 cAMP ($9.93 \times 10^{-2} \mu\text{g/g}$) 含量。和田玉枣枣肉中 cAMP 含量 ($0.38 \mu\text{g/g}$) 最高, 枣皮、枣核次之; 和田玉枣核、若羌灰枣的枣皮、枣肉及山东大枣的枣皮、枣肉中 cAMP 含量相当 ($9.92 \times 10^{-2} \sim 7.22 \times 10^{-2} \mu\text{g/g}$); 而山东大枣的枣核及若羌灰枣的枣核中 cAMP 含量最少, 分别为 $4.00 \times 10^{-2} \mu\text{g/g}$ 和 $3.74 \times 10^{-2} \mu\text{g/g}$ 。

3 结论

3.1 红枣素有百果之王的美誉, 正是因其含有十分丰富的植物化学素。然而枣果的常规可食部分枣肉仅占 70~80% 的比例, 20~30% 的非可食部分 (枣皮和枣核) 则基本作为废弃物抛弃。已有研究表明, 苹果、柑橘、鳄梨、榴莲、柿子、马齿苋等的不可食部位中植物化学素的含量超过可食用部位^[7-10]。本文以红枣为研究对象, 分离枣果中可食部位及非可食部位, 发现枣果非常规可食部位中含有大量有益健康的植物化学素, 具有潜在的开发价值。

3.2 在红枣相关领域, 目前仅有极少量研究涉及枣果不同部位植物化学素的含量调查, ZHANG Hao 等人^[11] 用冬枣、木枣和哈密大枣为试样, 研究了不同部位中黄酮、酚酸、花青素、总酚、抗坏血酸等的含量, 测得哈密大枣的总酚和总黄酮含量分布为枣皮>枣肉>枣核; 有研究^[12]表明红枣不同部位的抗氧化效果与其

总酚、总黄酮含量密切相关, 试验证实枣皮中总酚含量最高、种类最丰富, 表现出最强的抗氧化活性, 与本研究结果一致。遗憾的是, 目前没有相关研究涉及枣果不同部位中的多糖及 cAMP 的含量测定。本研究结果显示, 多糖主要分布在枣肉及枣皮中约为 4.09~6.13%, 枣核中的多糖含量分布极少, 仅有 $0.67 \times 10^{-2} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{ mg/g}$, 但各品种间差异显著 ($p < 0.5$)。

3.3 cAMP 是一种核苷酸衍生物, 广泛存在于哺乳动物细胞内, 可通过调控转录因子来调节细胞的增殖、分化和凋亡, 控制并调节动物细胞的新陈代谢, 是有机体中广泛存在的蛋白激酶致活剂, 有“第二信使”之说^[13]。医学研究证明, 包括癌症、高血压、冠心病、心肌梗塞等至少 40 余种疾病与 cAMP 的代谢有关^[5, 14]。红枣在迄今发现的植物中的 cAMP 含量最高。本研究证实 cAMP 主要分布在枣皮及枣肉中, 且和田玉枣的 cAMP 含量显著高于其他两个品种, 表明和田玉枣具有更好的营养保健作用和精深加工的前景。

3.4 目前关于红枣的相关研究重点仍放在增产、保果及原料加工等方面, 以粗加工为主, 产品单一, 技术含量较低。如何将约占枣果三分之一的非常规食用部位加以开发利用是红枣精深加工的重要切入点。

参考文献

- [1] LI Jin-Wei, FAN Liu-Ping, DING Shao-Dong, et al. Nutritional composition of five cultivars of chinese jujube [J]. Food Chemistry, 2007, 103(2): 454-460
- [2] WANG Dong-Ying, ZHAO Yan, JIAO Yadong, et al. Antioxidative and hepatoprotective effects of the polysaccharides from *Zizyphus jujube* cv. *Shaanbeitanzao* [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4): 1453-1459
- [3] CHENG Dai, ZHU Chun-Qiu, CAO Jia-Kang, et al. The protective effects of polyphenols from jujube peel (*Zizyphus Jujube* Mill) on isoproterenol- induced myocardial ischemia and aluminum-induced oxidative damage in rats [J]. Food and Chemical Toxicology, 2012, 50(5): 1302-1308
- [4] Sunil Pareek. Nutritional composition of jujube fruit [J]. Emirates Journal of Food and Agriculture, 2013, 25(6): 463-470
- [5] Cyong Jyong-Chyul, Kiyomichi Hanabusa. Cyclic adenosine monophosphate in fruits of *Zizyphus jujuba* [J]. Phytochemistry, 1980, 19(12): 2747-2748
- [6] GAO Qing-Han, WU Pu-Te, WU Chun-Shen, et al. Physico-chemical properties and antioxidant capacity of different jujube (*Zizyphus jujuba* Mill.) cultivars grown in

- loess plateau of China [J]. *Scientia Horticulturae*, 2011, 130(1): 67-72
- [7] Phrompittayarat, Watoo, Kanchalee Jetiyanon, et al. Influence of seasons, different plant parts, and plant growth stages on saponin quantity and distribute on in *Bacopa monnieri* [J]. *Sonklanakarin Journal of Science and Technology*, 2011, 33(2): 193
- [8] Satomi Fukai, Shinichi Tanimoto, Aki Maeda, et al. Pharmacological activity of compounds extracted from persimmon peel (*Diospyros kaki* THU NB.) [J]. *Journal of oleo science*, 2009, 58(4): 213-219
- [9] Nagendran Balasundrama, Kalyana Sundramb, Samir Sam man. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses [J]. *Food chemistry*, 2006, 99(1): 191-203
- [10] Harinder Singh Oberoi, Neha Babbar, Simranjeet Kaur Sandhu, Therapeutic and nutraceutical potential of bioactive compounds extracted from fruit residues [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2013 (just-accepted)
- [11] ZHANG Hao, JIANG Lu, Ye Shu, et al. Systematic evaluation of antioxidant capacities of the ethanolic extract of different tissues of jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) from China [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2010, 48(6): 1461-1465
- [12] WAANG Bi-Ni, LIU Hai-Feng, ZHENG Jia-Bin, et al. Distribution of phenolic acids in different tissues of jujube and their antioxidant activity [J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2011, 59(4): 1288-1292
- [13] Arias J, Alberts A S, Brindle P, et al. Activation of cAMP and mitogen responsive genes relies on a common nuclear factor [J] *Nature*, 1994, 370(21) 226-229
- [14] Hiroaki Kawasaki, Gregory M. Springett, Naoki Mochizuki, et al. A family of cAMP-binding proteins that directly activate Rap1 [J]. *Science*, 1998, 282(5397): 2275-2277