

# 小口大枣营养成分分析与评价

王永刚<sup>1</sup>, 马燕林<sup>1</sup>, 刘晓风<sup>1</sup>, 王晓力<sup>2</sup>, 王玉丽<sup>1</sup>, 任海伟<sup>1</sup>, 冷非凡<sup>1</sup>

(1. 兰州理工大学生命科学与工程学院, 甘肃兰州 730050)

(2. 中国农业科学院兰州畜牧与兽药研究所, 甘肃兰州 730050)

**摘要:** 对国家地理标志品牌靖远县小口大枣主体成分、活性成分及香气组分进行了测定。结果表明, 主体成分中以总糖含量最高, 高达 64.69%; 矿质元素中以 K 离子含量最高, 含量为 13170 mg/kg; 并且富含各种维生素、黄酮等活性成分, 其中水溶性总黄酮、醇溶性黄酮、环腺苷酸 (cAMP) 和总三萜含量分别为 8.1 mg/100 g、452.8 mg/100 g、13.88 mg/100 g 和 425 mg/100 g; 氨基酸总量 4.95%, EAA/TAA 为 33.89%, EAA/NEAA 为 51.28%, 必需氨基酸种类齐全比例均衡, 第一限制氨基酸为赖氨酸。香气成分共 22 种, 包括醇类 3 种, 醛类 2 种, 酮类 2 种, 酸类 8 种和酯类 7 种。与油枣、木枣和团枣香气物质比较, 小口大枣中含有丁酸乙酯、癸酸甲酯和己酸乙酯 3 种酯类物质, 相对含量分别为 0.86%、1.04% 和 0.46%; 由此表明小口大枣营养成分含量丰富, 具有很好的开发和利用价值。

**关键词:** 靖远县小口大枣; 成分; 营养评价

文章编号: 1673-9078(2014)10-237-244

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.10.040

## Composition Analysis and Nutritional Evaluation of

### *Zizyphus jujuba* Mill. cv. Xiaokou

WANG Yong-gang<sup>1</sup>, MA Yan-lin<sup>1</sup>, LIU Xiao-feng<sup>1</sup>, WANG Xiao-li<sup>2</sup>, WANG Yu-li<sup>1</sup>, REN Hai-wei<sup>1</sup>, LENG Fei-fan<sup>1</sup>

(1. School of Life Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Lanzhou Institute of Animal Husbandry and Veterinary Medicine, China academy of Agricultural Sciences, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** In this study, the main composition, including the active and aroma-contributing components of *Zizyphus jujuba* Mill. cv. Xiaokou, a product of the National Geographical Logo brand, was evaluated. The results showed that the total sugar content was 64.69%; the potassium content (13170 mg/kg) was the highest among all mineral elements. In addition, the jujube is a rich source of active components, including various vitamins and flavonoids, among which the concentrations of water-soluble flavonoids, alcohol-soluble flavonoids, cyclic adenosine monophosphate (cAMP), and total triterpenes were 8.1, 452.8, 13.88, and 425 mg/100g, respectively. The composition of total amino acids (TAA) was 4.95%, and the ratio of essential amino acids (EAA)/TAA and EAA/nonessential amino acids (NEAA) was 33.89% and 51.28%, respectively. All EAAs were found in a balanced proportion, and the first limiting amino acid was lysine. Additionally, 22 aroma-contributing compounds were identified, including three alcohols, two aldehydes, two ketones, eight acids, and seven esters. Compared with You jujube, Mu jujube, and Tuan jujube, *Zizyphus jujube* Mill. cv. Xiaokou contained ethyl butyrate, methyl decanoate, and ethyl caproate at concentrations of 0.86%, 1.04%, and 0.46%, respectively. The results indicate that *Zizyphus jujube* Mill. cv. Xiaokou has high nutritional value.

**Key words:** *Zizyphus jujube* Mill. cv. Xiaokou; chemical composition; nutritional evaluation

红枣 (*Zizyphus jujuba* Mill.) 是鼠李科 (*Rhamnaceae*) 枣属 (*Zizyphus* Mill.) 多年生落叶小

收稿日期: 2014-02-11

基金项目: 农业行业科研专项 (201203042); 国家自然科学基金资助项目 (31060041, 51366009); 甘肃省自然科学基金 (1212RJYA008, 1212RJYA034); 兰州理工大学“红柳青年教师培养计划” (Q201207); 企业委托项目 (H1308cc002)

作者简介: 王永刚, 讲师, 研究方向: 农产品加工; 微生物基因工程

乔木—枣树的子实, 又名中华大枣, 是我国特有的果品之一, 主要分布在晋、冀、陕、鲁、豫五省以及新疆的阿克苏地区。由于枣品种较多, 约有 700 多种, 被列为五果之一, 是卫生部批准的“药食兼用”品种之一, 具有很高的药用价值和食用价值。富含多糖, 黄酮、腺苷和皂苷类, 生物碱和甾醇等成分<sup>[1-2]</sup>, 具有很好的药理作用, 中医药理认为“红枣味甘, 性温, 为补脾胃药, 能润心肺, 补五脏, 丰肌肉, 悦颜色,

生津液, 治虚损。大枣, 甘能补中, 温能益气”, 具有很好的降血脂作用<sup>[3]</sup>。现代研究表明<sup>[4-6]</sup>红枣具有抗肿瘤、抗氧化、降血压、降胆固醇、保肝护肝、提高免疫力、防治骨质疏松和贫血等作用。

近年来, 中国红枣逐渐成为国内外学者的研究对象之一, 主要包括成分分析<sup>[7-8]</sup>, 活性成分的分离、提取及功能性评价, 如提取物的抗氧化和抗肿瘤活性研究<sup>[9-11]</sup>。有研究表明不同地区的红枣由于地理条件的差异、品种的差异以及气候等因素的影响, 红枣的品质出现很大的差异<sup>[7]</sup>, 严重影响着红枣产品的深加工和推广。

靖远县地处甘肃省中部, 地理坐标在东经 104°14'~105°26', 北纬 36°10'~37°17'之间。夏季受季风影响, 又因地势高差大而气候呈垂直性变化。冬季受蒙古冷空气流影响, 寒冷干燥, 多西北风, 年均降水量 170 mm~290 mm, 集中于 7~9 月, 年均无霜期 165 d。“小口大枣”主要产地在靖远县石门乡小口、安韦、茨滩、坝滩、石门 5 村, 平均海拔 1500 m, 气温高, 土质肥沃, 黄河水浇灌, 主要经济作物红枣驰名国内, 是国家地理标志品牌产品之一。截止到 2013 年, 全县种植面积达到 3.5 万亩, 年产量 9500 t, 产值约 800 万元, 成为靖远县一大优势产业和农民增收的主导产业。目前的红枣加工主要集中在生产保鲜枣、干枣、酒枣、蜜枣、浓缩红枣汁等, 深加工产品缺乏。为了进一步提升公众对小口大枣的了解, 促进地方经济的发展, 本文通过对小口大枣的基本成分、活性成分、香气组分和糖组成进行系统研究, 以期对小口大枣的深加工和功能性开发提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

大枣, 2012 年 9 月, 在鲜枣采收期, 从靖远县小口枣园, 随机采摘无机械损伤、无病虫害、成熟度一致的鲜枣, 自然风干。由甘肃省靖远县小口大枣专业合作社提供。样品经去核, 放入干燥箱 80 °C 下干燥 24 h, 然后将其粉碎, 过 60 目筛, 备用。

### 1.2 试剂与仪器

葡萄糖、蒽酮、浓硫酸、邻菲罗啉、庚烷磺酸钠、冰醋酸、三乙醇胺、磺基水杨酸、辛酸等购于烟台市双双化工有限公司, 均为分析纯; 甲醇、乙腈为色谱纯; 维生素 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、维生素 C、维生素 E 和芦丁购于上海生工生物工程有限公司; 环腺苷酸 (cAMP) 标准品购于江苏徐州万邦生化制药厂。

分析天平, 梅特勒, AN101; LC-200 高效液相色谱仪, 日本, JASCO; 835-50 型高速氨基酸分析仪, 日本, Hitachi; Z-5000 火焰原子吸收分光光度计, 日本, Hitachi; Carry50 紫外分光光度计, 美国, Varian; 马弗炉, 余姚金电仪表有限公司, RJM-28-10; 数显鼓风干燥箱, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂, HPX-9162MBE; 脂肪测定仪, 瑞士步琪有限公司, B-815; GC HP6890/MS5973 气相色谱-质谱联用仪, 美国, Agilent 等。

### 1.3 小口大枣营养成分测定方法

#### 1.3.1 基本成分测定方法

水分、粗脂肪、蛋白质、灰分、总糖、还原糖、粗纤维、游离脂肪酸含量均参考国家标准进行测定。重复测定 3 次, 结果取平均值。

#### 1.3.2 矿质元素的测定

分别称取红枣干粉 1.000 g, 加入 V(硝酸):V(高氯酸)=4:1 混酸 30 mL 消化, 消化完全冷却后用超纯水定容至 25 mL 待用, 重复 3 次。采用乙炔火焰原子分光光度法测定各金属元素的含量<sup>[12]</sup>。

#### 1.3.3 维生素的测定方法

B 族维生素含量测定: 取小口大枣 0.5 g, 用 0.2 mol/L 盐酸萃取 1 h 后, 过滤去除残渣定容至 100 mL, 采用 LC-200 高效液相色谱仪测定 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、烟酰胺和 B<sub>6</sub> 含量。

色谱条件为: 色谱柱为 sinoChrom ODS-BP (4.6 mm×250 mm×5 μm), 流动相为 0.005 mol/L 庚烷磺酸钠 (0.05% 三乙胺和 0.5% 冰醋酸)-甲醇 (72:28) 溶液, 流速为 1.0 mL/min, 检测波长为 280 nm<sup>[13]</sup>。分别配制母液浓度为 10 μg/g 的 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>6</sub> 测定标准储备液, 按 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 μg/g 浓度梯度进样, 重复 3 次, 记录出峰时间, 峰面积取平均值, 绘制标准曲线, 利用标准曲线计算样品中相应维生素的含量。

维生素 A 含量测定: 采用三氯化铋洗涤法<sup>[12]</sup>; 维生素 C 含量测定: 采用 2, 6-二氯酚法测定<sup>[14]</sup>; 维生素 E 含量测定: 采用邻菲罗啉-三氯化铁可见分光光度法<sup>[15]</sup>测定, 检测波长为 510 nm。

#### 1.3.4 生物活性物质的测定

总黄酮采用三氯化铝可见分光光度法测定<sup>[16]</sup>, 以芦丁含量计算; 总三萜酸采用 5% 香草醛-冰乙酸-齐墩果酸分光光度法测定, 以齐墩果酸计酸总三萜含量。测定 3 次, 取平均值。

环腺苷酸 (cAMP) 含量测定: 参照采用高效液相色谱法测定<sup>[17]</sup>, 色谱柱: Shim-pack VP-ODSC18 (150

mm×4.6 mm×5 μm); 流动相为甲醇-0.05 mol/L 磷酸二氢钾 (90:10, V/V), 检测波长为 254 nm, 流速为 0.6 mL/min, 柱温为室温, 进样量 20 μL。

### 1.3.5 氨基酸含量的测定

称取小口大枣约 0.5 g, 置于安瓿瓶中, 加入 10.00 mL 6.0 mol/L HCl 溶液, 抽真空, 封口。在 110 °C 恒温干燥箱中水解 16 h, 冷却至室温, 过滤残渣, 滤液用 NaOH 溶液中和, 定容至 100 mL 容量瓶中。精密吸取 0.45 μm 滤膜过滤后溶液 20 μL 进样, 采用 835-50 型高速氨基酸分析仪对试样水解液氨基酸组分及含量进行分析测定, 结果计算以峰面积测定结果, 重复 3 次, 用外标法计算各氨基酸含量<sup>[5]</sup>。

色谱条件: 色谱柱: ODS1 (2.6 mm×150 mm); 缓冲液流速为: 0.45 mL/min, 茚三酮溶液流速为: 0.30 mL/min, 测定波长: 570 nm, 440 nm; 柱温: 53 °C; 反应温度: 138 °C。

### 1.3.6 营养价值评价

根据世界卫生组织 (WHO) 和联合国粮农组织 (FAO) 于 1973 年建议的每克氮氨基酸评分标准模式 (% , 干基) 和中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所 1991 年提出的鸡蛋蛋白模式对小口大枣营养价值进行评价, 分别按以下公式计算氨基酸评分 (AAS)、化学评分 (CS) 和必需氨基酸指数 (EAAI)<sup>[18]</sup>:

$AAS = \text{样品中氨基酸含量}(\text{mg/g N}) / [\text{FAO/WHO 评分模式中同种氨基酸含量}(\text{mg/g N})]$

$CS = \text{样品中氨基酸含量}(\text{mg/g N}) / \text{鸡蛋蛋白质中同种氨基酸含量}(\text{mg/g N})$

$EAAI = [(P_{Thr}/S_{Thr}) \times (P_{Val}/S_{Val}) \times \dots \times (P_{Met}/S_{Met})]^{1/n} \times 100$

注: n 为参与比较的必需氨基酸个数; P 为样品中必需氨基酸含量 (mg/g N); S 为鸡蛋蛋白质中对应的必需氨基酸含量 (mg/g N)。

### 1.4 香气成分分析

将自然干燥的小口大枣去核去皮, 切碎, 称重 25 g 枣渣, 浸泡于 200 mL 95% 乙醇中 5 d, 过滤残渣, 上清液浓缩成浸膏, 用无氧乙醚萃取浸膏 3 次, 萃取液经无水硫酸钠干燥, 低温去除乙醚, 残留物用乙醚溶解定容至 10.0 mL, 作为供试液, 进行 GC-MS 分析<sup>[14]</sup>。

Agilent GC HP6890/MS5973 气相色谱-质谱联用仪, 色谱条件: HP25 毛细管柱 (30.0 m×0.25 mm×0.25 μm), 程序升温, 初温 35 °C, 以 4 °C/min 升温至 250 °C, 保持 1 min; 进样口温度 250 °C; 载气 He 流量 1.0 mL/min, 不分流进样 1 μL; 延迟 6 min。柱流量 1.0 μL/min。

质谱条件: EI 源电子能量 70 eV, 电子倍增器电压 1500 V, 质量扫描范围: 33~450 amu, 离子源温度

230 °C, 接口温度 280 °C。

数据分析: 对采集到的质谱图利用 NIST98 标准谱库进行检索, 通过积分峰面积得到各化合物的相对百分含量。

## 1.5 统计学分析

测定样品设置 3 个平行, 结果以平均值±标准偏差表示。

## 2 结果与分析

### 2.1 小口大枣基本营养成分

表 1 小口大枣主要营养成分 (%)

Table 1 Main nutrient components of *Zizyphus jujuba* Mill. cv.

Xiaokou						
项目	小口 大枣	临泽 大枣 <sup>a</sup>	临泽 小枣 <sup>a</sup>	晋枣 <sup>a</sup>	金丝 小枣 <sup>a</sup>	灰枣 <sup>a</sup>
水分	32.76±3.67	25.2	24.1	23.1	25	28.5
蛋白质	3.15±0.88	3.78	2.37	2.78	2.3	3.15
脂肪	0.85±0.21	0.8	1.4	1.1	0.7	0.64
游离脂 肪酸	0.50±0.09	0.15	0.16	0.14	0.09	0.34
粗纤维	5.4±0.98	2.59	2.37	2.29	2.17	3.1
总糖	64.69±6.87	60.8	62.8	62.8	66.5	61.3

注: a 数据来源于参考文献<sup>[7]</sup>。

枣类的营养成分含量丰富, 富含蛋白质、脂肪、糖类、胡萝卜素、B 族维生素、维生素 C、维生素 P 以及钙、磷、铁和环磷酸腺苷等营养成分。但是主要营养成分含量与大枣的品种、产地、日照长短, 收获时间等有密切关系。本文采用称重法和游标卡尺对小口大枣干枣进行测定, 果实较大, 椭圆形, 纵径 3.2 cm, 横径 2.8 cm, 平均单果重 16.5 g, 最大果重 18.2 g, 果肩圆或平圆, 较整齐, 梗洼浅, 中广。果皮较厚, 紫红色, 果点较大, 形状不规则, 果肉质地疏松, 汁液少, 味酸甜, 皮微带苦味。参照国家标准测定方法对小口大枣基本营养成分进行了测定, 结果见表 1, 小口大枣干枣中水分 32.76%, 蛋白质 3.15%, 脂肪 0.85%, 游离脂肪酸 0.496%, 粗纤维 5.4%, 总糖 64.69%。相较临泽大枣、临泽小枣、陕西晋枣、河北金丝小枣、河南灰枣, 小口大枣水分、游离脂肪酸、粗纤维含量最高, 总糖含量是甘肃地产临泽大枣 1.06 倍, 临泽小枣 1.03 倍。与中国农科院分析中心对我国北方大枣干枣果实测定结果, 蛋白质含量 2.92%, 粗脂肪含量 0.96%, 粗纤维含量 2.41%<sup>[7]</sup>, 小口大枣各项指标含量均较高。这也是小口大枣干枣的口感较甜, 久放不干的原因之一, 小口

大枣的脂肪平均为0.85%，小于北方大枣的平均水平，久食有利于身体健康。

### 2.2 矿质元素的含量

大枣中的矿质元素不仅在其自身的生长发育过程中起着重要作用,而且矿质营养元素含量与人类健康密切相关.因此探究小口大枣矿质元素含量,为提高小口大枣的利用价值具有非常重要的意义.利用火焰原子分光光度法测定小口大枣中矿质元素含量,结果见表 2,从表中看出小口大枣矿质元素的含量丰富,其中 K、Mn、Cu、Zn 含量高达 13170、8.76、5.78、11.06 mg/kg,显著高于表 2 中其他枣果与李进伟等<sup>[1]</sup>对尖枣、牙枣、骏枣等 4 个品种中上述元素的含量.矿物质元素是机体的重要组成部分,除了维持着细胞的渗透压与机体的酸碱平衡外,作为辅助因子参与机体的特殊生理功能的调节,表现在心肌代谢,免疫调节,生长发育,血糖代谢,血脂调节等方面<sup>[1]</sup>.

表 2 小口大枣中主要矿质元素含量 (mg/kg)

**Table 2 The contents of mineral elements in *Zizyphus jujuba* Mill. cv. Xiaokou**

元素	小口 大枣	临泽 大枣 <sup>a</sup>	临泽 小枣 <sup>a</sup>	晋枣 <sup>a</sup>	金丝 小枣 <sup>a</sup>	灰枣 <sup>a</sup>
Fe	40.68±8.67	41.17	49.45	39.10	19.55	34.40
Mg	683±24.45	500	500	400	500	300
Ca	263±18.21	500	800	400	400	300
Zn	11.056±1.96	6.22	7.10	6.64	2.12	8.40
K	13170±110.6	10300	10200	8800	10100	6200
Cu	5.78±1.16	3.68	2.45	3.93	4.17	5.05
Mn	8.76±1.68	6.30	5.43	4.34	4.34	5.10

注: a 数据来源于参考文献<sup>[7]</sup>.

### 2.3 生物活性物质的含量

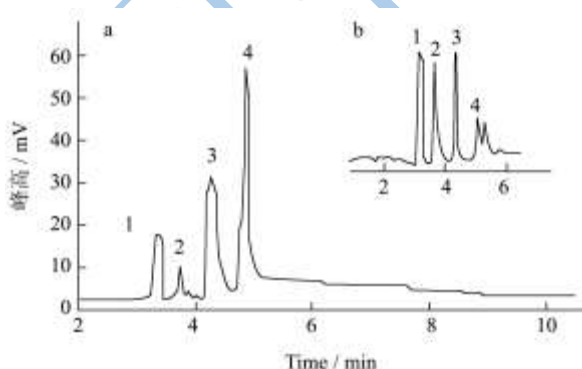


图1 小口大枣B族维生素色谱分离图

**Fig.1 Chromatograph of Vitamin B in *Zizyphus jujuba* Mill. cv. Xiaokou**

注: 图 1a: 标准维生素; 图 1b: 样品; 1.维生素 B<sub>3</sub>; 2. 维

生素 B<sub>2</sub>; 3.维生素 B<sub>1</sub>; 4. 维生素 B<sub>6</sub>。

表3 小口大枣中不同活性物质的含量

**Table 3 The contents of bioactive substances in *Zizyphus jujuba* Mill. cv. Xiaokou**

组分	小口 大枣	临泽 大枣 <sup>a</sup>	临泽 小枣 <sup>a</sup>	晋枣 <sup>a</sup>	金丝 小枣 <sup>a</sup>	灰枣 <sup>a</sup>
维生素 A	10.2±1.22	10.7	8.06	8.95	25.1	/
维生素 B <sub>1</sub>	0.34±0.12	0.16	0.14	0.09	0.11	0.39
维生素 B <sub>2</sub>	0.52±0.26	0.26	0.28	0.3	0.27	0.51
维生素 C	18.16±2.76	14.6	18.2	8.76	4.36	12.9
维生素 E	3.23±0.83	3.28	3.24	5.22	3.34	/
水溶性黄酮	8.1±1.64	-	-	-	-	-
醇溶性黄酮	452.8±46.81	-	-	-	-	-
总三萜酸	425±82.52	-	-	-	-	-
cAMP	13.876±4.62	-	-	-	-	-

注: a 数据来源于参考文献<sup>[7]</sup>, 维生素 A、E 含量单位 IU/100 g, 其余为 mg/100 g。

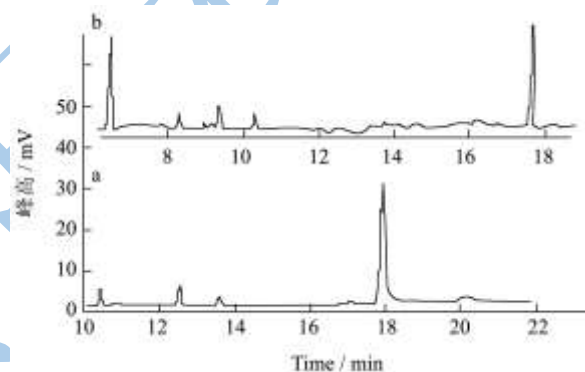


图2 小口大枣环腺苷酸色谱分离图 (保留时间为17.56 min)

**Fig.2 Chromatograph of cAMP in *Zizyphus jujuba* Mill. cv. Xiaokou**

注: a: 标准环腺苷酸; b: 样品。

小口大枣一直被当地人称为“活维生素丸”,营养价值高,本研究对小口大枣中的维生素、总黄酮、总三萜酸进行了测定,以便明确小口大枣的进一步开发利用和深加工,结果见表 3, B 族维生素分离色谱图如图 1, 环腺苷酸色谱图如图 2.从表中可以看出,相较其他枣果,维生素 B<sub>1</sub>和 维生素 B<sub>2</sub>含量最高,维生素 C 含量略低于临泽小枣,维生素 A 和维生素 E 含量较高.与中国农科院分析中心测定的干枣各维生素含量相比较<sup>[7]</sup>,除维生素 E 含量偏低,其他含量处于较高水平.从色谱图 1 来看,可以说明枣中尚且还有其他类 B 族维生素;小口大枣中水溶性总黄酮含量为 8.1 mg/100 g,醇溶性黄酮含量为 452.8 mg/100 g,总三萜含量为 425 mg/100 g.其中总三萜含量低于总三萜含量高品种枣果小抱阳优 1 号、广东木枣和陕西牛奶脆枣相比,高于太原辣椒枣和小抱阳辣椒枣<sup>[2]</sup>,环

腺苷酸 (cAMP) 含量为 13.876 mg/100 g, 从色谱图来看, 枣中可能还含有环鸟苷酸等物质, 与高娅测定结果<sup>[17]</sup>一致。

## 2.4 氨基酸检测结果

### 2.4.1 氨基酸组成分析

表 4 样品中 18 种氨基酸的含量 (%)

Table 4 Contents of 18 amino acids in *Zizyphus jujuba* Mill. cv.

氨基酸	小口大枣	RDA/(mg/kg 体重)		
		婴儿	儿童	成人
天冬氨酸	0.716±0.106	-	-	-
谷氨酸	0.347±0.112	-	-	-
脯氨酸	1.308±0.672	-	-	-
甘氨酸	0.129±0.096	-	-	-
丙氨酸	0.166±0.078	-	-	-
胱氨酸	/	-	-	-
酪氨酸	0.082±0.021	-	-	-
缬氨酸*	0.512±0.088	93	33	10
蛋氨酸*	0.158±0.092	58 <sup>a</sup>	27	13
异亮氨酸*	0.476±0.102	70	30	10
亮氨酸*	0.128±0.076	161	45	14
苏氨酸*	0.124±0.083	87	15	7
色氨酸*	0.103±0.067	-	-	-
苯丙氨酸*	0.098±0.031	125 <sup>b</sup>	27	14
赖氨酸*	0.078±0.026	103	60	12
组氨酸	0.088±0.042	28	-	-
精氨酸	0.171±0.062	-	-	-
丝氨酸	0.263±0.072	-	-	-
氨基酸总量	4.947±1.826	-	-	-

注: \*为人体必需氨基酸; RDA是中国1981年修订的中国居民膳食营养素参考量; a: 数据为蛋氨酸和胱氨酸的量; b: 数据为苯丙氨酸和酪氨酸的量; “-”表示RDA没有建议量。

表5 小口大枣必需氨基酸组成的评价

Table 5 Essential amino acid composition of *Zizyphus jujuba* Mill. cv.Xiaokou

必需氨基酸	必需氨基酸含量/(mg/g)			AAS	CS	成年人氨基酸需要量(mg/g)
	小口大枣	FAO评分模式	鸡蛋蛋白			
异亮氨酸	1511.11	250	331	6.04	4.57	81
亮氨酸	406.35	440	543	0.92	0.75	119
赖氨酸	247.62	340	441	0.73*	0.56*	100
苏氨酸	393.65	250	292	1.57	1.35	56
缬氨酸	1625.40	310	410	5.24	3.96	81
色氨酸	326.98	60	99	5.45	3.3	31
蛋氨酸+胱氨酸	501.59	220	386	2.28	1.3	106
苯丙氨酸+酪氨酸	571.43	380	565	1.5	1.01	119

蛋白质所含的必须氨基酸比例越接近人体所含的氨基酸比例, 其质量越优。不同品种间及同一品种不同栽培地所产枣果的总氨基酸及必需氨基酸含量都有差异。氨基酸的组成及含量分析是检测果蔬营养价值的重要指标之一。FAO/WHO理想模式认为果蔬中必需氨基酸与总氨基酸 (WEAA/WTAA) 为40%左右, 必需氨基酸和非必需氨基酸 (WEAA/WNEAA) 大于60%说明果蔬蛋白营养价值较好。本实验通过对小口大枣氨基酸进行测定分析, 结果如表4所示, 共检测出17种氨基酸, 胱氨酸在枣中的含量太低, 以至于检不出, 色谱图如图3。与阿克苏地区5种红枣 (灰枣, 葫芦枣, 冬枣、骏枣和金昌一号) 中各氨基酸含量相比, 小口大枣中的天冬氨酸、苏氨酸、色氨酸、脯氨酸、蛋氨酸等含量明显高于其他5种枣<sup>[8]</sup>。小口大枣中WEAA/WTAA的比值为33.89%, WEAA/WNEAA比值为51.28%, 符合FAO/WHO的理想模式, 小口大枣中氨基酸种类齐全, 必需氨基酸含量较高, 营养价值高。因此, 对于患有心脏病、肝病、高血压症等症状的病人, 可以通过食用大枣, 提高自身免疫力、恢复疲劳, 符合中医红枣补气补血等药理功效。

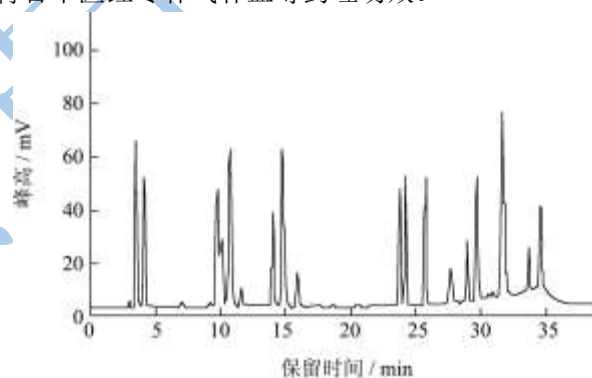


图3 小口大枣氨基酸色谱分离图

Fig.3 Chromatograph of amino acids in *Zizyphus jujuba* Mill.

cv. Xiaokou

### 2.4.2 小口大枣氨基酸组成营养价值评价

注：\* 第一限制性氨基酸。

8种必需氨基酸的含量高低及构成比例被作为评价蛋白质营养价值的依据之一。本研究以FAO/WHO联合推荐的EAA模式和鸡蛋氨基酸模式为参比，评价了小口大枣蛋白质营养价值，如表5。从表中可见，小口大枣的必需氨基酸评分（AAS）最低为0.73；化学评分（CS）最低为0.56。第一限制性氨基酸为赖氨酸，所以在食用小口大枣时可以补充一些赖氨酸含量高的其他水果来弥补小口大枣中赖氨酸的不足，从而起到营养平衡的作用。必需氨基酸指数愈大，营养价值愈高，该小口大枣必需氨基酸指数（EAAI）为210.02，进一步说明小口大枣营养价值高。

### 2.5 小口大枣香气成分分析

表6 小口大枣香气成分 (%)

Table 6 Volatile composition of *Zizyphus jujuba* Mill. cv. Xiaokou by GC/MS

类别	组分	分子式	分子量	含量/%	
	乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46	3.52	
醇类	2-己基-1-癸醇	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	242	0.96	
	2-十六醇	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	242	1.12	
醛类	己醛	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	0.32	
	糠醛	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96	0.52	
酮类	3-羟基-2-丁酮	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	2.14	
	3-辛酮	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	0.18	
酸类	乙酸	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	260	11.26	
	丙酸	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74	0.41	
	己酸	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	4.23	
	戊酸	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	288	0.88	
	癸酸	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	1.22	
	苯甲酸	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122	0.62	
	月桂酸	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	0.11	
	棕榈酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	0.65	
	酯类	丁酸乙酯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	0.86
		丁酸丁酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144	0.26
癸酸甲酯		C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	186	1.04	
癸酸乙酯		C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	2.18	
月桂酸乙酯		C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	0.86	
棕榈酸乙酯		C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	7.17	
	己酸乙酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144	0.46	

香气是构成浓缩枣汁高品质鉴定最重要的因素之一，不同的枣类品种决定了浓缩枣汁独特的香气特征。因此，香气成分的鉴定对于评价果实品质具有重要的意义。采用GC-MS技术从小口大枣萃取物中得到25个可识别峰，总离子流色谱图如图4。

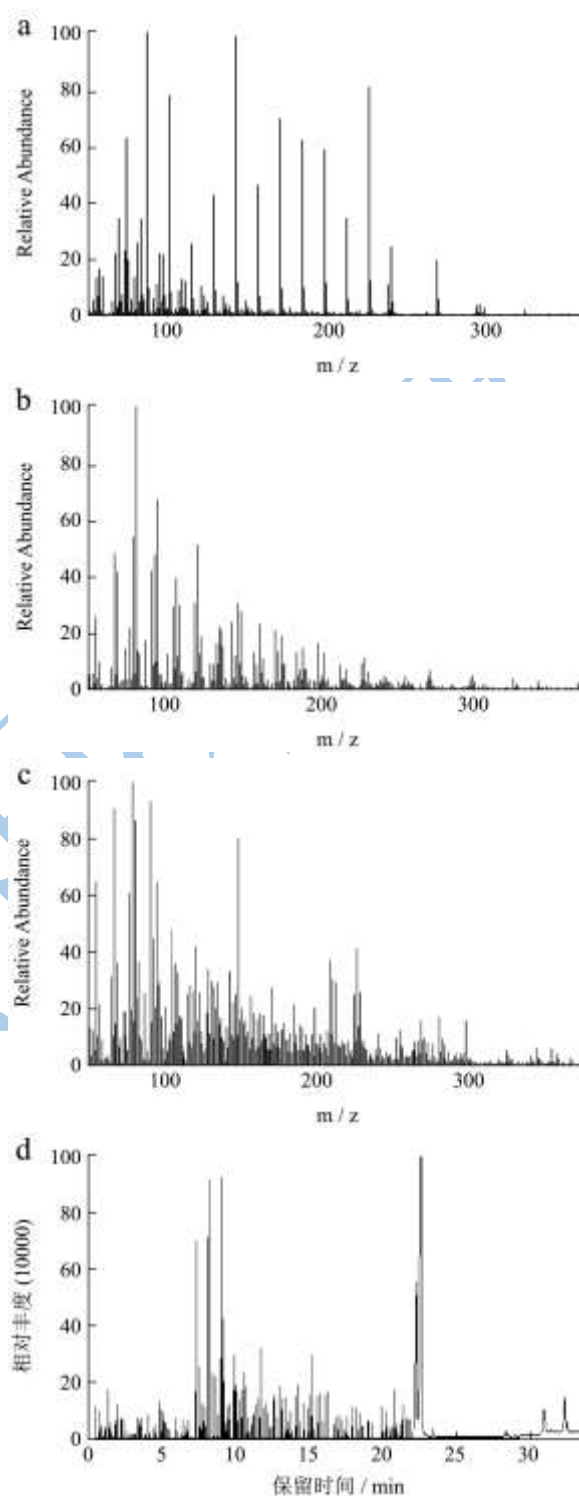


图4 小口大枣香气成分总离子流色谱图

Fig.4 Total ion current chromatogram of GC-MS in *Zizyphus jujuba* Mill. cv. Xiaokou

经数据库检索及文献查阅分析得到22个已知化合物，3个未解析化合物，未解析化合物的碎片离子图如图4a、b、c，有待进一步分析。解析结果见表6，从表中可以看出小口大枣中的香气成分包括醇类3种，醛类2种，酮类2种，酸类物质8种和酯类物质

7 种。与穆启运等研究的油枣、木枣和团枣香气物质比较<sup>[9]</sup>, 共同含有 5 种酯类物质, 木枣和团枣中含有十七酸乙酯、花生油酸乙酯、二十二酸乙酯, 油枣中含有苯甲酸乙酯, 小口大枣中含有丁酸乙酯、癸酸甲酯和己酸乙酯。从含量角度分析, 各种枣中的香气物质有所差异, 可能是由于品种、采摘时间、生长环境和储存运输等条件造成的, 鲜枣在贮存过程中由于酶的作用、自生发酵和呼吸作用等的作用, 会引起化学分解反应而影响测定结果, 具体到红枣的主体呈香物质目前尚没有明确结论, 有待进一步考证。

### 3 结论

通过对靖远县国家地理品牌小口大枣的成分进行测定, 结果表明干枣营养成分全面, 水分 32.76%, 蛋白质 3.15%, 脂肪 0.85%, 游离脂肪酸 0.50%, 粗纤维 5.4%, 总糖 64.69%; 矿质元素 K、Ca、Mg、Fe、Zn、Cu 和 Mn 含量分别为 13170 mg/kg, 263 mg/kg, 683 mg/kg, 40.68 mg/kg, 11.06 mg/kg, 5.78 mg/kg 和 8.76 mg/kg; 维生素 A、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、C 和 E 含量分别为 10.2 IU/100 g、0.34 mg/100 g、0.52 mg/100 g、18.16 mg/100 g 和 3.23 IU/100 g; 活性成分水溶性总黄酮 8.1 mg/100 g, 醇溶性黄酮 452.8 mg/100 g, 环腺苷酸 (cAMP) 13.88 mg/100 g, 总三萜 425 mg/100 g, 氨基酸总量 4.95%, 必需氨基酸占 33.89%。在果枣中营养价值较高, 因此具有独特的营养和药用价值。在此基础上, 采用 GC-MS 技术从小口大枣萃取物中得到 25 个可识别峰, 解析 22 个已知化合物, 未解析 3 个化合物, 小口大枣中的香气成分包括醇类 3 种, 醛类 2 种, 酮类 2 种, 酸类 8 种和酯类 7 种。相较油枣、木枣和团枣香气物质比较, 小口大枣中含有丁酸乙酯、癸酸甲酯和己酸乙酯 3 种酯类物质。综合分析小口大枣与其他枣类在营养组成和香气成分组成上的差异, 主要是由于枣的品种、生长地理条件、加工方式以及枣自身体内的酶系物质、贮藏条件等不同造成的。通过本文对小口大枣成分系统的研究, 为红枣的进一步开发利用提供了新的思路。

### 参考文献

[1] Li J W, Fan L P, Ding S D, et al. Nutritional composition of five cultivars of Chinese jujube [J]. Food Chemistry, 2007, 103(2): 454-460

[2] 赵晓, 刘孟军. 枣果主要营养成分分析 [M]. 河北: 河北农业大学, 2009

ZHAO Xiao. Analysis on the main nutritional composition of Chinese Jujube [M]. Hebei: Agricultural university of Hebei,

2009

[3] 刘润平. 红枣的营养价值及其保健作用 [J]. 中国食物与营养, 2009, 12(12): 50-52

LIU Run-ping. Nutritional value and health function of zizyphus jujuba dates [J]. Food and Nutrition in China, 2009, 12(12): 50-52

[4] Xue Z, Feng W, Cao J, et al. Antioxidant activity and total phenolic contents in peel and pulp of Chinese jujube (*Zizyphus jujuba Mill*) fruits [J]. Journal of Food Biochemistry, 2009, 33(5): 613-629

[5] Wang D, Tian S, Pei L, et al. Antioxidant activities, total polyphenolic, flavonoids and cyclic adenosine monophosphate contents in six cultivars of Chinese Jujube [J]. Journal of Bionanoscience, 2013, 7(3): 317-322

[6] Wang C, Cheng D, Cao J, et al. Antioxidant capacity and chemical constituents of Chinese jujube (*Zizyphus jujuba Mill.*) at different ripening stages [J]. Food Science and Biotechnology, 2013, 22(3): 639-644

[7] 陈贻金, 陈春雷, 陈必芳, 等. 红枣营养成分定量分析 [J]. 林业实用技术, 1991, 3: 11

[8] 贾雪峰, 杨永军, 贺玉凤, 等. 阿克苏红枣营养成分分析及评价 [J]. 现代食品科技, 2011, 27(7): 847-849

JIA Xue-feng, YANG Yong-jun, HE Yu-feng, et al. Analysis and evaluation of nutritive composition of jujube in producing areas of aksu [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(7): 847-849

[9] Zhao Z, Liu M, Tu P. Characterization of water soluble polysaccharides from organs of Chinese Jujube (*Zizyphus jujuba Mill. cv. Dongzao*) [J]. European Food Research and Technology, 2008, 226(5): 985-989

[10] Jiang W, Sheng Q, Jiang Y, et al. Effects of 1-methylcyclopropene and gibberellic acid on ripening of Chinese jujube (*Zizyphus jujuba M*) in relation to quality [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2004, 84(1): 31-35

[11] Xue Z, Feng W, Cao J, et al. Antioxidant activity and total phenolic contents in peel and pulp of Chinese jujube (*Zizyphus jujuba Mill*) fruits [J]. Journal of Food Biochemistry, 2009, 33(5): 613-629

[12] Lesniewicz A, Wroź A, Wojcik A, et al. Mineral and nutritional analysis of Polish infant formulas [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2010, 23(5): 424-431

[13] 王福荣. 生物工程分析与检测 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008: 30-56

WANG Fu-rong. Sheng wu gong cheng fen xi yu jian yan [M].

- Beijing: China Light Industry Press, 2008: 30-56
- [14] 王永刚,任海伟,王晓力,等. 啤特果营养成分的分析评价[J]. 现代食品科技, 2013, 29(12): 2991-2996
- WANG Yong-gang, REN Hai-wei, WANG Xiao-li, et al. Composition analysis and nutritional evaluation of *pyrus sinkiangensis* cv. Piteguo [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29(12): 2991-2996
- [15] 樊明涛,吴守一,马海乐. 维生素 E 测定方法的研究进展[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2002, 23(1): 54-57
- FAN Ming-tao, WU Shou-yi, MA Hai-le. Research progress in determination methods of Vitamin E [J]. *Journal of Jiang Sun University of Science and Technology*, 2002, 23(1): 54-57
- [16] 许海燕,杨洁,申彤,等. 红枣总黄酮提取工艺[J]. 生物技术, 2008, 18(5): 64-66
- XU Hai-yan, YANG Jie, SHEN Tong, et al. Extraction process of total flavonoids in *zizyphus jujub* [J]. *Biotechnology*, 2008, 18(5): 64-66
- [17] 高娅,杨洁,杨迎春,等. 不同品种红枣中三萜酸及环核苷酸的测定[J]. 中成药, 2012, 34(10): 1961-1965
- GAO Ya, YANG Jie, YANG Ying-chun, et al. Determination of triterpenoid and cyclic nucleotide in different *jujubae Fructus* cultivars [J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2012, 34(10): 1961-1965
- [18] Longvah T, Mangthya K, Ramulu P. Nutrient composition and protein quality evaluation of eri silkworm (*Samia ricinii*) prepupae and pupae [J]. *Food Chemistry*, 2011, 128(2): 400-403
- [19] 穆启运,陈锦屏. 3 种红枣的挥发性化学成分的乙醇提取及测定[J]. 西北植物学报, 2002, 22(3): 641-645
- MU Qi-yun, CHEN Jin-ping. Extraction and identification of volatile compounds of three kinds of chinese date by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) [J]. *Acta Bot Boreal-Occident Sin*, 2002, 22(3): 641-645