

气相色谱法测定芦荟及芦荟干粉中的多糖

崔莉凤*, 王 微

(北京工商大学化工学院, 北京 100037)

摘 要: 提取芦荟及芦荟干粉样品中的多糖, 将多糖水解为单糖之后衍生化反应, 用气相色谱法进行分析. 实验选择了最佳分离条件, 以木糖醇为内标物, 用 OV2225 与 OS138 为色谱柱固定液, 使衍生物得到了很好的分离. 结果表明: 未经水解的芦荟中含有少量的单糖以葡萄糖的形式存在, 水解后的单糖主要为甘露糖和葡萄糖. 这与用乙醇沉淀多糖后测定结果一致. 即芦荟及芦荟干粉中的多糖主要为甘露聚糖和甘露葡聚糖.

关键词: 气相色谱法; 多糖; 芦荟; 芦荟干粉

中图分类号: O657. 71

文献标识码: B

文章编号: 1002-3757(2002) 02-0112-05

芦荟的化学成分十分复杂, 既含有人体所需 10 余种矿物质元素, 又有维持生命所必需的各类氨基酸、维生素、碳水化合物、活性酶及甾类化合物^[1]. 在芦荟凝胶中就含有多种具有药理作用的活性物质, 其中有的对 X2 射线及烧伤有极好的治疗作用.

芦荟干粉主要指喷雾干燥粉和冷冻干燥粉, 性能稳定、含芦荟有效成分高、能溶于水, 已成为芦荟化妆品、保健品、药品、食品的重要原料, 也是进口较多的芦荟制品.

在芦荟和芦荟制品的多种组成中, 多糖对芦荟的各种功效起着重要作用, 它不仅是能够促进受伤皮肤愈合的具有再生作用的物质, 同样也是一种极有效的营养成分, 还是一种天然的保湿剂, 因此芦荟中的多糖成分是化妆品中的有效组成之一. 芦荟多糖的研究对于芦荟各类产品的开发, 是必不可少的一部分. 在这方面, 国内外都有文献报道^[2, 3].

不同品种的芦荟其多糖成分、多糖含量和糖链的连接方式差别均较大. 芦荟中已发现的多糖种类有: 甘露葡聚糖、甘露聚糖、果胶酸及乙酰化的(124)2甘露聚糖. 这些多聚糖的组成成分则是甘露糖、葡萄糖、阿拉伯糖和半乳糖. 戴如琴^[4]等测定其单糖的相对组成为: 甘露糖 60.73%、半乳糖 16.42%、葡萄糖 9.16%、木糖 3.83%、阿拉伯糖 5.45%、鼠李糖 4.42%. 单糖测定方法很多, Naoki Mitsuo^[5]等人用热裂解气相色谱法鉴别单糖. 近年国内也有很

多人通过气相色谱法分析单糖, 崔莉凤等^[6]测定了造纸黑液中的多种糖类.

本文在研究单糖测定的基础上提出测定芦荟及芦荟产品中多糖的方法, 这对检验芦荟制品多糖的含量具有实用价值.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GC29A 型(日本)气相色谱仪.

D2鼠李糖、D2阿拉伯糖、D2木糖、D2甘露糖、D2葡萄糖、D2半乳糖、木糖醇均为生化试剂, 盐酸羟胺、乙酸酐、吡啶、二氯甲烷、甲醇、乙醇均为分析纯.

1.2 色谱条件

色谱柱为 2.1 m @ 3.2 mm(i. d.) 不锈钢柱, 固定相为 5% OV2225 + 3% OS138 Chromosorb. W. AW. DMCS(0.18~0.154 mm); 检测器 FID; 柱温 195 e; 检测室温度 230 e; 载气: 氮气, 流速: 50 mL/min.

1.3 实 验

1.3.1 标准糖样的制备

称取 D2鼠李糖、D2阿拉伯糖、D2木糖、D2甘露糖、D2葡萄糖各 20.0 mg, D2半乳糖 30.0 mg, 再加 20.0 mg 木糖醇及 100 mg NH₂OH·HCl, 然后加入 10.0 mL 吡啶在 90 e 水浴中反应 30 min. 冷却后加入 12 mL 乙酸酐, 在 90 e 水浴中反应 60 min. 最后在 50 e 下浓缩近干, 用 2 mL CH₂Cl₂ 重新溶解衍生物, 用气相

作者简介: 崔莉凤, 1956-, 女, 副教授.

* 通讯联系人. 收稿日期: 2002-03-25; 收到修改稿日期: 2002-04-25.

色谱仪进行分析.

1. 3. 2 醇沉芦荟凝胶中多糖的测定方法

取未知样(芦荟凝胶)20 mL 装入 250 mL 的锥形瓶,加入 95 % 的乙醇 180 mL,加热回流 1 h. 用漏斗过滤将滤渣转移到已加入 50 mL 去离子水的平底烧瓶中,在 90 °C 的水浴中加热 1 h. 过滤后将滤液在旋转蒸发器上蒸干后并用甲醇再蒸干两次,加入 7.0 mg 木糖醇,40 mg 盐酸羟胺及 6 mL 吡啶,进行脎化及乙酰化反应后浓缩至干,用 2 mL CH_2Cl_2 溶解衍生化产物,进行气相色谱定量测定.

1. 3. 3 芦荟干粉乙醇沉淀多糖的测定方法

取 200 mg 芦荟干粉用 10 mL 的 H_2O 溶解,之后加入 95 % 的乙醇 90 mL,加热回流 1 h. 用漏斗过滤

将滤渣转移到已加入 50 mL 去离子水的平底烧瓶中,在 90 °C 的水浴中加热 1 h. 过滤后将滤液在旋转蒸发器上蒸干后并用甲醇再蒸干两次,加入 7.0 mg 木糖醇,40 mg 盐酸羟胺及 6 mL 吡啶,进行脎化及乙酰化反应后浓缩至干,用 2 mL CH_2Cl_2 溶解衍生化产物,进行气相色谱定量测定.

2 实验结果与讨论

2. 1 芦荟中各种单糖气相色谱分离

本实验选用性能较好的固定相 5 % OV2225+ 3 % OS2138 Chromosorb. W. AW. DMCS(0.18~ 0.154 mm)的不锈钢柱,各种单糖分离效果的气相色谱图见图 1.

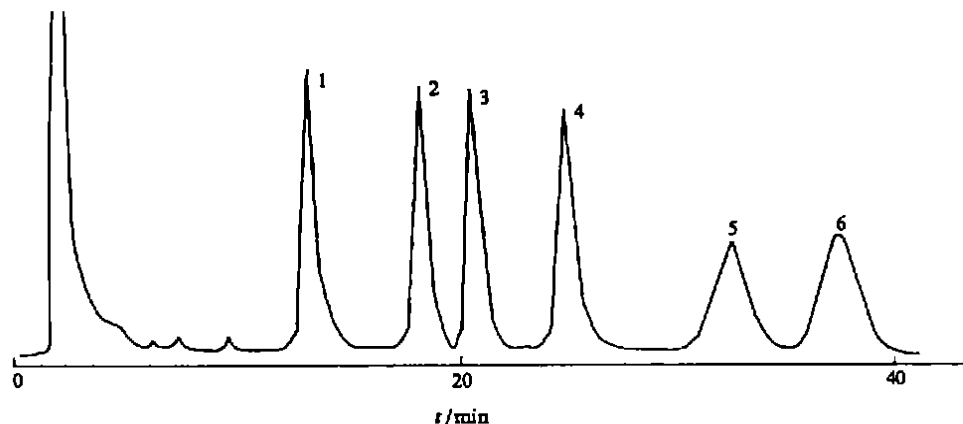


图 1 单糖色谱图

1. D-鼠李糖 2. D-阿拉伯糖 3. D-木糖 4. D-甘露糖 5. D-葡萄糖 6. D-半乳糖

Fig. 1 Chromatogram of the monose

1. D-Rhamnose 2. D-Arabinose 3. D-Xylose 4. D-Mannose 5. D-Glucose 6. D-Galactose

2. 2 醇沉芦荟(凝胶)中多糖的测定

分别采集一年、一年半生的库拉索芦荟凝胶和一年、一年半、二年生的元江芦荟凝胶样品. 实验结果见表 1.

从醇沉多糖的结果可以看出,多糖分解后的产品主要为甘露糖和葡萄糖,有的含有少量的半乳糖、鼠李糖、阿拉伯糖、木糖. 单糖的含量为甘露糖的含量居多,尤其是元江芦荟的样品中最高可达总糖量的 84 %,这与文献所示的结果是一致的. 从文献调研可知芦荟中的多糖结构为 β (124) 连接的甘露聚糖,在 2, 3 或 6 位上部分乙酰化;另一种结构为 β

(124) 结构的直链葡萄糖甘露聚糖.

另外从糖的总量上分析:对于库拉索芦荟在一至一年半内随着生长期的增加多糖含量在减少;但是对于元江芦荟在一至一年半内糖的总量是增加的,在一年半至二年内是减少的. 由此可以知道适当的控制芦荟的生长期对于芦荟中多糖的含量是有一定的作用.

2. 3 芦荟干粉醇沉多糖的测定

芦荟干粉来自国内和国外产品,实验结果见表 2.

从 1 号、2 号和 3 号的芦荟干粉醇沉的结果分

析,醇沉后的芦荟多糖经水解主要的单糖为葡萄糖.最高的含量在 99 % 以上. 这与醇沉芦荟凝胶的结果有很大的差别,醇沉芦荟凝胶的产品所测得的单糖主要为甘露糖,并且甘露糖约占总糖量的一半以上. 由此看来芦荟粉的样品中可能存在着一定的掺假成份. 推测掺假的成分主要为麦芽糊精,是葡萄

糖的聚合物. 通过芦荟干粉与芦荟凝胶醇沉的结果对比,可检验芦荟干粉中多糖的有效成分.

2. 4 芦荟凝胶产品与醇沉产品中单糖的比较

对同一芦荟产品,将其芦荟凝胶和经醇沉处理的凝胶分别进行单糖含量的测定,其结果及相互比较见表 3.

表 1 不同生长期芦荟(凝胶)多糖的分析结果

Table 1 Analytical results of the aloe(gel) saccharides for different growth times

样品名称	(mg/mL)					
	鼠李糖	阿拉伯糖	木 糖	甘露糖	葡萄糖	半乳糖
1年生库拉索芦荟(凝胶)	-	-	-	0.65	0.34	-
1.5年生库拉索芦荟(凝胶)	-	-	-	0.28	0.05	-
1年生元江芦荟(凝胶)	-	-	-	0.40	0.068	0.007
1.5年生元江芦荟(凝胶)	0.001	0.045	0.05	0.19	0.16	0.10
2年生元江芦荟(凝胶)	-	-	-	0.046	0.02	-

表 2 芦荟干粉醇沉多糖的分析结果

Table 2 Analytical results of the aloe dry powder from alcohol deposition saccharides

样品名称	(mg/g)					
	鼠李糖	阿拉伯糖	木 糖	甘露糖	葡萄糖	半乳糖
1号芦荟粉	-	-	-	-	1.5	0.006
2号芦荟粉	-	-	-	0.005	2.2	0.005
3号芦荟粉	0.002	-	0.008	0.001	2.7	-

表 3 芦荟凝胶产品与醇沉产品中单糖的分析

Table 3 Analysis for samples of aloe gel and samples of alcohol deposition aloe sugar

样品名称	(mg/mL)					
	鼠李糖	阿拉伯糖	木 糖	甘露糖	葡萄糖	半乳糖
1年生库拉索芦荟(凝胶)	0.016	0.089	0.13	3.0	3.3	0.14
1年生库拉索芦荟(醇沉)	-	-	-	0.65	0.34	-
1.5年生库拉索芦荟(凝胶)	0.011	0.038	0.063	0.97	1.7	0.10
1.5年生库拉索芦荟(醇沉)	-	-	-	0.28	0.05	-
1年生元江芦荟(凝胶)	0.008	0.044	0.061	0.78	3.0	0.025
1年生元江芦荟(醇沉)	-	-	-	0.40	0.068	-
1.5年生元江芦荟(凝胶)	0.006	1.071	0.133	0.73	2.3	0.095
1.5年生元江芦荟(醇沉)	0.001	0.045	0.05	0.19	0.16	0.15
2年生元江芦荟(凝胶)	0.003	0.01	0.009	0.25	0.62	0.008
2年生元江芦荟(醇沉)	-	-	-	0.046	0.02	-

对于库拉索芦荟在生长期为一至一年半时, 糖的总量是减少的, 但是醇沉的多糖在总量中所占的比例是增加的. 而且甘露糖与葡萄糖之比也是增加的. 对于元江芦荟进行分析可知, 在一至一年半的生长期样品中糖的总量是在增加的(凝胶样品和醇沉样品), 在一年半至二年生长期糖的总量是在减少的; 而且甘露糖与葡萄糖的比例也是不断发生变化

的. 由此分析可知随着生长期的变化芦荟中的多糖含量发生着一定的变化.

2. 5 方法的精密度和回收率

利用一年半生库拉索芦荟凝胶样品进行了重复(6 次)实验, 计算 6 次的平行测定的 RSD 和回收率, 结果见表 4.

表 4 方法的精密度和回收率(n= 6)
Table 4 Precision and recovery(n= 6)

样 品	原有量(mg)	加标后含量(mg)	加标量(mg)	回收率(%)	S	RSD
阿拉伯糖	0. 20	0. 98	1. 00	78	0. 003	7. 5
木 糖	0. 18	1. 70	2. 00	76	0. 01	13. 9
甘露糖	5. 04	10. 12	5. 40	94	0. 02	1. 7
葡萄糖	12. 30	24. 60	13. 00	95	0. 000 4	0. 2
半乳糖	0. 16	3. 06	3. 00	97	0. 01	8. 3

3 结 论

本实验采用了 3 % OS2138 与 5 % OV2225 混合柱, 取得了较好的分离效果, 而且分离时间适中, 由此可见 OS2138 与 OV2225 对分离单糖的糖腈乙酰胺有良好的效果.

由醇沉芦荟凝胶的结果可以得到, 芦荟中的多糖主要以甘露葡聚糖和甘露聚糖的形式存在; 同样其水解后单糖的含量亦以甘露糖居多, 这与文献所示的结果是一致. 而且通过与醇沉芦荟粉的结果相互对比发现芦荟粉水解后主要的单糖为葡萄糖, 由此可以推断芦荟粉中有掺假的成份. 该方法也可以发展成为一种芦荟粉的鉴别方法. 在芦荟的各类产品的开发中, 应考虑各种因素对芦荟中有效成份的影响, 才能使其利用率达到最高.

参考文献:

[1] 戴如琴, 邵爱娟. 我国芦荟的研究发展[J]. 芦荟产业, 1999, (3): 72&80.

[2] 张振杰, 赵秀英, 郝志显, 姜菊梅, 王教材, 等. 芦荟化学成分的研究[J]. 西北植物学报, 1990, 10(2): 13&140.

[3] Takao Shida, Akira Yagi, Hiroshi Nishimura, Itsuo Nishioka. Effecte of aloe extract on peripheral phagocytosis in adult bronchial asthma [J]. Plant Medic, 1985, 51(3): 27&275.

[4] 戴如琴, 邵爱娟. 芦荟在医药与保健食品方面的研究与应用 [C]. 芦荟产业化研讨会论文汇编, 1998, 52&61.

[5] Naoki Mitsuo, Nobuko Nakayama, Hitoshi Matsumoto, Toshio Satoh. Simple gas chromatographic identification of monosaccharides using a curie2point type pyrolyzer[J]. Chem. Pharm. Bull, 1989, 37(6): 162&1626.

[6] 崔莉凤, 姚丙银. 气相色谱法测定草浆蒸煮废液中的碳水化合物[J]. 北京轻工业学院学报, 1991, 9(2): 4&245.

Determination of Polysaccharides in Aloe and Aloe Dry Powder by Gas Chromatography

CUI Lǐfeng, WANG Wei

(College of Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037; China)

Abstract: The polysaccharides of aloe and aloe dry powder samples were analyzed by gas chromatography, which using alcohol deposition saccharides of aloe and aloe dry powder, after hydrolyzing and derivativing saccharides. Under optimum conditions, a mixed column of OV2225 and OS2138 was utilized. It attained a better quantitative determinations by the condition of xylitol was internal standard. Experimental results indicated that there was a little glucose in the aloe which had not been degraded; Mannose and glucose were major saccharides in the aloe which had been degraded. The similar result was obtained from carbohydrates which had reacted with alcohol deposition. These analytic results indicated that the saccharides of aloe and aloe dry powder samples were manna polysaccharide and manna α -glucopolysaccharide.

Key words: gas chromatography; polysaccharides; aloe; aloe dry powder

Classifying number: O657. 71

知识介绍

/ SCI的作用

- (1) 科学研究作为一种创新性活动,如何正确评价其工作是非常复杂的. SCI 一直关注着新技术的应用.
- (2) SCI 作为国际上一种优秀的科学论文检索系统,几十年来在国际科学界产生了非常重要的影响. 目前,全球大约有 700 万研究人员在使用 SCI 这种产品,其中包括高等院校、政府部门、高科技的研究发展人员. SCI 的作用有两个:一是检索文献;二是为科学评价提供帮助.
- (3) 从科学评价的角度讲,全球许多国家和地区都将 SCI 作为一个官方的评价工具,但它只是科学评价的一个侧面. 他们之所以用 SCI 评价科学研究,是因为 SCI 独特地收集了每篇文章的参考文献,并且能够编制成索引. 科学家认为在一定的时期内一篇文章的重要程度或者说影响力可以通过被引用的程度来衡量,因此人们就利用 SCI 来进行科学评价.
- (4) 正如 ISI 副总裁文森特·卡拉赫认为,当用 SCI 评价科学研究工作时,需特别注意:要根据上下文的关系和线索来理解;要了解整个学科领域,并且要看它是属于哪个学科领域;不同国家、不同学科引文行为有非常大的差异,不同的学科有不同的引文行为,因此不要在不同的学科之间进行定量比较.