

柴达木枸杞主要营养成分分析

李国梁^{1,2}, 刘永军¹, 王洪伦¹, 孙志伟^{1,2}, 张凤枰^{1,2}, 索有瑞¹

(1. 中国科学院 西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘 要: 对柴达木枸杞中的主要营养成分进行了分析. 结果表明: 柴达木枸杞中氨基酸总含量为 74.6 g/kg, 其中人体必需氨基酸占 22.64%; 枸杞多糖中氨基酸总含量为 29 g/kg, 其中人体必需氨基酸含量占 40.69%. Cu、Fe、Mn、Zn 含量分别为 0.071 1、0.226 3、0.014 6、0.211 5 mg/g. 采用 HPLC-APCI-MS 柱前衍生法测得枸杞籽油中不饱和脂肪酸占 88.57%, 其中亚油酸与油酸含量最高分别占 63.054%、21.134%.

关键词: 柴达木枸杞; 氨基酸; 微量元素; 枸杞籽油

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2009)02-0084-05

枸杞是茄科植物枸杞 (*Lycium barbarum*) 的成熟干燥果实^[1]. 1988 年我国卫生部正式公布枸杞既是食品又是药品, 现宁夏、青海、山东、河南等地都有生产. 枸杞在祖国传统医学中具有重要的地位, 其药用价值备受历代医家的推崇, 是中药上乘之品. 《本草纲目》记载: “枸杞, 补肾生精, 养肝, 明目, 坚精骨, 去疲劳, 易颜色, 变白, 明目安神, 令人长寿.” 现代医学研究表明枸杞具有抗肿瘤、抗氧化、抗衰老、免疫调节、降血糖、降血脂等作用^[2]. 柴达木枸杞主要产于柴达木盆地, 果实大、颗粒饱满、色泽艳丽、产量高、品质好, 商品率达 90% 以上, 近几年柴达木枸杞在国内及欧洲市场、美国市场和日本市场都被普遍看好. 柴达木枸杞的种植使大批农牧民脱贫致富, 成为拓宽农户增收致富的途径, 而且为柴达木封沙育林、营造绿色屏障开辟了新路.

氨基酸是构成生物体蛋白质的构件分子, 与生物的生命活动密切相关, 尤其与人类健康有着紧密的关系. 如天门冬氨酸对肝和肌肉有保护作用, 可治疗心绞痛, 对心肌梗塞等有防治效果. 异亮氨酸能维持机体平衡, 治疗精神障碍, 促进食欲的增加和抗贫血的作用等.

Cu、Zn、Fe、Mn 元素是人体必需的微量元素, 参与多种酶的合成, 对促进机体的新陈代谢、增强免疫功能和防治疾病等能发挥重要作用. 如 Fe 可治疗

贫血, Cu 可治疗骨折等. 最近有研究发现在天然药物的有效成分提取过程中, 有效成分越纯, 药理活性反而下降, 这可能与提纯过程中无机元素特别是微量元素的丢失有关^[3,4].

枸杞籽油中含有大量不饱和脂肪酸, 除了食用外还可用于对高血压、高血脂、动脉粥样硬化等心脑血管疾病的辅助治疗. 如亚麻酸对心脑血管病患者及高血脂病的预防和治理都有很好的效果, 特别是在消退动脉粥样硬化病和抗血栓形成方面都有较好的疗效; 亚油酸对预防及辅助治疗心脏病、动脉硬化、肥胖症、糖尿病、高血压等有一定功效, 同时对婴儿大脑和幼儿心脏发育及组织细胞生长发育有益^[4]等.

本文对柴达木盆地枸杞和枸杞多糖中的必需、非必需氨基酸以及无机微量元素进行了测定, 同时对枸杞果加工的副产品枸杞籽中的脂肪酸进行了分析, 以期合理地利用枸杞资源及枸杞出口提供科学数据.

1 实验部分

1.1 仪器与设备

L-8900 全自动氨基酸分析仪 (日本 HITACHI 公司); KQ5200B 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); CP225D 电子分析天平 (德国 Sartorius 公司); 2XZ-1 型旋片真空泵; DHG-9077A 型电热

收稿日期: 2009-03-13 修订日期: 2009-04-01 通讯联系人: 索有瑞, e-mail: ysr@nwipb.ac.cn

基金项目: 中国科学院百人计划项目资助.

作者简介: 李国梁 (1984-), 男, 硕士研究生, 主要从事天然产物化学研究, guolianglbes@yahoo.com.cn

恒温干燥箱. 岛津 AA - 6300 原子吸收分光光度仪; Agilent1100型高效液相色谱 - 质谱联用仪 (Agilent 公司) 配备四元梯度泵; 在线真空脱气机; 荧光检测器; 100 位自动进样器; Elipse XDB - C8 色谱柱 (4 6 × 150 mm, 5 μm, Agilent 公司) 大气压化学电离源 (APCI).

1 2 样品与试剂

材料: 柴达木枸杞; 枸杞多糖 (自制); 枸杞籽油 (超临界提取获得).

试剂: 16 种氨基酸混合标准溶液 (日本 HITACHI 公司); 盐酸、柠檬酸钠、柠檬酸、茚三酮、硼氢化钠、氢氧化锂、冰乙酸、丙二醇甲醚 (优级纯, 国药集团化学试剂); Cu, Fe, Mn, Zn 单元素溶液标准物质 (中国计量科学研究院); 盐酸 (优级纯, 四川西陇化工有限公司); 水为 Milli - Q Gradient 去离子水; 1, 2 - 苯并 - 3, 4 - 二氢吡啶 - 9 - 乙基对甲苯磺酸酯 (BDETS) (本课题组合成); 乙腈 (色谱纯, 德国 Merck 公司); N, N - 二甲基甲酰胺 (DMF) 经减压蒸馏后使用.

1 3 实验方法

1.3.1 全自动氨基酸分析仪分析氨基酸含量与组成
测试条件为分析时间: 30 min; 离子交换柱: 4 6 mm × 60 mm × 3 μm 磺酸型阳离子树脂; 柱温: 57 ℃; 反应温度: 135 ℃; 分离缓冲液流速: 0.40 mL/min; 茚三酮反应液流速: 0.35 mL/min; 检测波长: 570 440 nm.

氨基酸样品制备: 准确称取 20 mg 样品 (精确到 0.000 01 g) 样品置于水解管中, 在水解管内加 6.0 mol/L 盐酸 5.00 mL, 充高纯氮气, 封口后置于 110 ± 1 ℃ 的恒温干燥箱内水解 22 h, 水解结束后将水解液过滤, 吸取滤液 0.50 mL 于 15 mL 烧杯内, 抽真空蒸干, 再用 1 ~ 2 mL 水溶解后再蒸干, 重复 2 次, 最后残留物用 0.02 mol/L 盐酸 5.00 mL 溶解, 经 0.22 μm 滤膜过滤后上机测定. 按照上述仪器条件, 以保留时间定性、外标法定量, 测定样品中的氨基酸含量.

1.3.2 原子吸收分光光度仪测定元素含量

采用火焰法进行测试, 测试条件见表 1.
称取 1.000 g 样品置于消化管内, 加入 HNO₃: HClO₄ (4: 1, V/V) 混酸 15 mL 左右, 用远红外消化器加热至沸腾, 有大量棕色气体产生, 再继续加热, 温度控制在 200 ℃ 左右, 直至冒白烟近干为止, 取下冷却, 加适量去离子水清洗并转移至 50.00 mL

表 1 火焰原子吸收光谱仪工作条件				
Table 1 Working conditions of FAAS analysis				
元素	波长 /nm	狭缝 /nm	燃烧器高度 /mm	乙炔流量 / (mL/min)
Cu	324.8	1.3	7.5	2.0
Fe	248.3	0.2	7.5	1.8
Mn	279.5	0.4	7.5	2.0
Zn	213.9	1.3	7.5	1.8

容量瓶中后定容.

1.3.3 脂肪酸含量测定

利用本课题组合成的荧光衍生试剂 1, 2 - 苯并 - 3, 4 - 二氢吡啶 - 9 - 乙基对甲苯磺酸酯 (BDETS) 作为脂肪酸柱前衍生化试剂, 采用 HPLC - APCI - MS 法测定枸杞籽油中脂肪酸含量.

(1) 脂肪酸的衍生: 在盛有 10 mg 无水 K₂CO₃ 催化剂的 2 mL 安培瓶中依次加入 180 μL DMF, 50 μL 混合脂肪酸的提取样, 120 μL 衍生试剂溶液 (5.0 × 10⁻³ mol/L), 封口后于 85 ℃ 恒温水浴下振荡反应 45 min, 取出放冷后, 加入 1 000 μL 乙腈水溶液 (CH₃CN: H₂O, 1: 1, V/V) 稀释后进样 10 μL 分析 (见图 1).

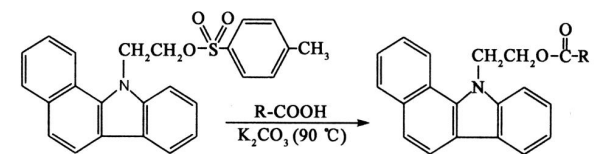


图 1 BDETS 与脂肪酸衍生过程
Fig 1 Derivatization of free fatty acid with BDETS

(2) Elipse XDB - C8 (4 6 × 150 mm, 5 μm, Agilent 公司) 梯度洗脱: A 流动相为 50% 乙腈水溶液, B 流动相为 100% 乙腈. 从 0 到 50 min 由 A 变到 B, 然后运行 B 流动相 10 min. 检测波长: 激发 279 nm, 发射 380 nm, 大气压化学电离源, 正离子模式, 雾化气: 60 psi 干燥温度 350 ℃, 气化温度 450 ℃.

脂肪酸的含量确定: 采用面积归一化法 (以峰面积百分比表示), 计算各籽油中各脂肪酸的百分比, 衍生物鉴定采用柱后在线 APCI - MS/MS 鉴定^[5].

2 实验结果

2.1 柴达木枸杞和多糖氨基酸测定结果

柴达木枸杞中含有人体所需的 17 种氨基酸, 其中人体必需氨基酸和半必需氨基酸 (组氨酸) 含量

较高, 占氨基酸总量的 24. 48% . 作为枸杞中最主要的活性成分枸杞多糖中人体必需氨基酸和半必需氨基酸(组氨酸)占氨基酸总量的 42. 76% (E/T, 必需氨基酸/总氨基酸), 超过了 FAO 的模式标准 (40%), 可见枸杞是一种营养价值极高且富含多种必需氨基酸的天然药才, 既可作为保健品也可作为

药用. 在必需氨基酸中亮氨酸含量最为丰富, 其次为苯丙氨酸和缬氨酸, 在非必需氨基酸中脯氨酸含量最高, 其次为谷氨酸和天门冬氨酸(见表 2).

2.2 枸杞中无机元素的测定结果

Cu、Fe、Mn、Zn 等 4 种标准溶液浓度范围、标准曲线、回归方程分别见表 3. 分析结果表明, 柴达木

表 2 柴达木枸杞和枸杞多糖中的氨基酸含量

Table 2 Contents of amino acids in Lycium Barbarum and Polysaccharides					g/kg
必需氨基酸	枸杞多糖	枸杞	非必须氨基酸	枸杞多糖	枸杞
苏氨酸 (Thr)	1.5	2.6	天门冬氨酸 (Asp)	2.9	11.2
缬氨酸 (Val)	2.2	3.6	丝氨酸 (Ser)	3.2	3.9
蛋氨酸 (Met)	0.4	1.5	谷氨酸 (Glu)	0.7	12.3
异亮氨酸 (Ile)	1.1	1.2	脯氨酸 (Pro)	1.8	13.4
亮氨酸 (Leu)	2.4	1.9	甘氨酸 (Gly)	3.5	2.2
苯丙氨酸 (Phe)	2.3	1.7	丙氨酸 (Ala)	3.2	5.0
赖氨酸 (Lys)	1.9	0.8	胱氨酸 (Cys)	2.0	1.3
色氨酸 (Trp)	/	1.9	酪氨酸 (Tyr)	/	3.2
组氨酸 (His)*	0.6	1.4	精氨酸 (Arg)	1.4	5.2
总含量	11.8	18.7		17.2	57.7
百分含量 /%	42.8	24.5		57.2	75.5

注: * 对婴幼儿也为必需氨基酸

表 3 Cu、Fe、Mn、Zn 线性测定结果

Table 3 Linear measurement results of Cu, Fe, Mn and Zn			
元素	线性范围 / (mg/L)	回归方程	相关系数 r
Cu	0.1 ~ 1.0	$y = 2.585 \times 10^{-2}x + 2.829 \times 10^{-5}$	1.0000
Fe	0.5 ~ 4.0	$y = 3.553 \times 10^{-2}x + 1.495 \times 10^{-3}$	1.0000
Mn	0.5 ~ 4.0	$y = -7.317 \times 10^{-4}x^2 + 6.861 \times 10^{-2}x + 1.183 \times 10^{-4}$	1.0000
Zn	0.1 ~ 1.0	$y = -1.883 \times 10^{-2}x^2 + 2.707 \times 10^{-1}x - 6.910 \times 10^{-4}$	1.0000

枸杞中铜含量最高, 其次为铁、锰、锌, 其含量见表 4

表 4 无机元素含量(干物质)

Table 4 Contents of mineral elements mg/g	
元素	质量分数
Cu	0.071 1
Fe	0.226 3
Mn	0.014 6
Zn	0.211 5

2.3 脂肪酸的测定结果

在色谱窗口 40~ 60 min 内对荧光相应信号做面积归一化, 得到各个峰的面积, 其大小可鉴定出各

脂肪酸占总量的比例(如图 2 表 5), 柱后在线 APCI-MS/MS 鉴定各种枸杞籽油中各种脂肪酸含量^[6], 结果如表 5

3 结论

柴达木枸杞中氨基酸总含量为 74.6 g/kg, 其中人体必需氨基酸占 24.48%, 枸杞多糖中氨基酸总含量为 29 g/kg, 其中人体必需氨基酸含量占 42.76%, Cu、Fe、Mn、Zn 含量分别为 0.071 1、0.226 3、0.014 6、0.211 5 mg/g. 枸杞籽油中不饱和脂肪酸占 88.57%, 其中亚油酸与油酸含量最高分别占 63.054%、21.134%. 通过对柴达木枸杞中的氨基酸、无机元素、脂肪酸综合分析, 表明柴达木枸

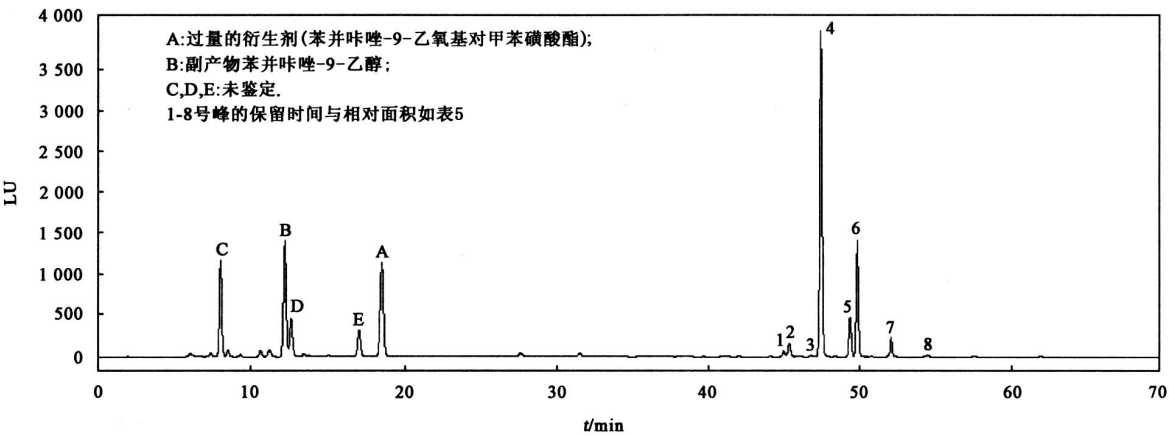


图 2 枸杞籽油衍生物的色谱分离图

Fig 2 Chromatogram of FFA in oil extracted from Lycium Barbarum seed

表 5 枸杞籽油中各种脂肪酸含量

Table 5 Contents of Fatty acids in oil extracted from Lycium Barbarum seed

峰号	脂肪酸	保留时间 /m in	碎片离子峰	特征离子峰	峰面积	百分含量 %
1	C18 3(γ-亚麻酸)	44.86	521.7	243.1, 261.4	748.9	1.08
2	C18 3(α-亚麻酸)	45.23	521.7	243.1, 261.4	1960.0	2.82
3	C16 1(棕榈油酸)	46.69	497.6	243.1, 261.4	341.2	0.49
4	C18 2(亚油酸)	47.35	523.7	243.1, 261.4	43824.6	63.05
5	C16 0(棕榈酸)	49.28	499.6	243.1, 261.4	5100.6	7.34
6	C18 1(油酸)	49.75	525.7	243.1, 261.4	14688.8	21.13
7	C18 0(硬脂酸)	51.95	527.6	243.1, 261.4	2442.4	3.51
8	C20 0(花生酸)	54.38	555.7	243.1, 261.4	396.3	0.57

杞营养价值极高, 既可作为保健食品也可药用, 是一种药食两用全面补充各种营养的天然药物资源.

参考文献:

[1] States Pham acopoe ia Comm iss ion(国家药典委员会),
People republic of China pham acopoeia(中华人民共和国药典), 1st Ed Beijing Chemical Industry Press, 2000: 202

[2] Fang J G. Pharmacological effects and clinical application of lycium barbarum polysaccharides(医药导报) [J]. Herald of Medicine, 2004, 23(7): 484- 485.

[3] 王夔, 生命科学中的微量元素 [M]. 北京: 中国计量出版社, 1992

[4] 白寿宁. 超临界 CO₂萃取枸杞籽油及枸杞色素研究 [J]. 粮食与油脂, 2004, 7: 121-6

[5] 丁养军, 赵先恩等液相色谱 /质谱大气压化学电离源鉴定深海鱼油中长链不饱和脂肪酸 [J]. 分析化学, 2007(3): 375- 381.

Analysis of Main Nutritional Components of *Lyceum Barbarum* from Qaidam Basin

LI Guo-liang^{1,2}, LIU Yong-jun¹, WANG Hong-lun¹, SUN Zhi-wei^{1,2},
ZHANG Feng-ping^{1,2}, SUO You-mi¹

(1. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract The major nutrients in *Lyceum Barbarum* from Qaidam Basin have been studied in this paper. The results showed that the total content of amino acids in *Lyceum Barbarum* is 74.6 g/kg, in which the content of essential acid is 22.64%, the total content of amino acids in *Lyceum Barbarum* Polysaccharides is 29 g/kg and in which the content of essential acid is 40.69%. The contents of Cu, Fe, Mn and Zn are 0.071, 0.226, 3.014 and 0.2115 mg/g respectively. The oil from *Lyceum Barbarum* seed was determined by HPLC-APCI-MS, it was found that the content of unsaturated fatty acids is 88.57%, in which the contents of linoleic acid and oleic acid are as high as 63.054% and 21.134% respectively.

Key words *Lyceum Barbarum* from Qaidam Basin; amino acids; mineral elements; the oil from *Lyceum Barbarum* seed

Classifying number O657.32

会议通知

关于举办《第十二届国际电分析化学会议》的通知

《第十二届国际电分析化学会议》经中国科学院批准, 并受中国化学会委托, 由中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室举办。会议将于 2009 年 8 月 12 日至 15 日在长春应化所举办。会议将特邀国际著名电分析化学家参加, 会议语言为英语。欢迎参加, 如提出报告, 请交英文摘要一份(截止日期: 2009 年 5 月 15 日)。联系人: 张柏林 研究员, 吉林省长春市人民大街 5625 号, 邮编: 130022。电话/传真: 0431-85262430。电子邮件: blzhang@ciac.jl.cn, 随后寄上录用通知(国内来宾注册费 600 元)。最新详细信息(电子文件格式等)请登录 <http://isec.ciac.jl.cn/>。

《第十二届国际电分析化学会议》组委会

2008-12