

枸杞糖碱成分及其与土壤肥力间的关系研究

张自萍, 史晓文, 郭 荣, 郑 蕊

(西部特色生物资源保护与利用教育部重点实验室 宁夏大学, 宁夏 银川 750021)

摘 要: 通过测定宁夏 8 个不同产区枸杞头茬果和盛果期果实中总糖、甜菜碱含量, 研究枸杞中这两种成分的含量和比值变化以及它们与土壤肥力因子间的相互关系。结果表明: 枸杞头茬果中总糖、甜菜碱含量均大于盛果期, 而糖碱比在两茬间无显著性差异, 但多数处于中糖中碱的优质枸杞范围内; 土壤中的速效磷和速效钾是影响枸杞果实糖碱比的关键肥力因子。

关键词: 枸杞; 总糖; 甜菜碱; 糖碱比; 土壤肥力因子

中图分类号: S567.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7601(2008)06-0149-05

宁夏枸杞 (*Lycium barbarum* L.) 为茄科枸杞属植物, 是西北干旱地区的重要经济作物, 尤以果实入药最为著名。目前对于枸杞品质的研究主要集中在枸杞各营养成分的含量测定以及单一比较方面, 而对于各营养成分平衡配比关系的研究很少。

高业新等人^[1]通过 R-1 型聚类分析, 将枸杞果实中的酸碱成分划分为代表酸性物质的总糖和代表碱性物质的甜菜碱。总糖在枸杞子中的含量约占 50% 左右, 在口感上主要表现为“甘”, 其主要成分枸杞多糖具有促进和提高机体的免疫功能的作用。甜菜碱在口感上表现为“苦”, 在医用上表现为抑制脂肪分解或抗脂肪肝的作用。酸、碱两组物质在枸杞果实中的含量及其相互之间的平衡配比关系是决定枸杞药用品质的重要因素。枸杞中这两种活性成分的合成与积累共同受制于多种环境因素, 尤其是人为影响较大的土壤肥力因子。研究表明由于土壤肥力因子直接影响药用植物体内的生理生化反应, 从而影响到植物化学成分的种类和含量积累^[2], 此外也可能与其抗逆性有一定的关系, 当然也不能排除其他环境因子的影响。张晓煜、许兴、高业新等研究都表明^[1,3,4], 土壤肥力因子均不同程度地影响着枸杞果实中糖类与碱类成分的积累, 从而影响枸杞果实的品质。

为此本研究以宁夏 8 个不同产地的枸杞头茬和盛果期果实为材料, 分别测定了枸杞中总糖和甜菜碱的含量, 通过研究枸杞中这两种成分的含量和比值变化以及它们与土壤肥力因子间的相互关系, 旨在为枸杞的合理施肥、提高枸杞品质提供依据。

1 实验材料、仪器与试剂

1.1 实验材料

以宁夏银北主要盐碱地区(惠农区、平罗县)及

同心、固原原州区清水河流域等 8 个试验点种植的宁夏主栽品种“宁杞 1 号”头茬果(2006 年 6 月 10~17 日采摘)、四茬果(盛果期)(2006 年 7 月 9~13 日采摘)为材料, 为尽可能减小田间管理水平对枸杞品质的影响, 在采样时尽量选择枸杞树龄、植株密度、枝条修剪水平和成熟度一致的样品。测定前样品均在 50℃ 恒温条件下烘干至恒重。

1.2 仪器与试剂

主要仪器: CBM-20A 高效液相色谱仪(日本岛津公司), SPD-20A 检测器, 二元梯度泵, 江苏汉邦 LichrospherNH₂ 250 mm×46 mm(5 μm) 色谱柱, LC-Solution 色谱工作站, Milli-QA10 型纯水仪(MILLIPORE), 紫外可见分光光度计, R201D-11 旋转蒸发仪(郑州长城科工贸有限公司), KQ-500B 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), PB303 E 电子天平(METTLER TOLEDO 仪器公司)等。

主要试剂: 乙腈为进口色谱纯; 石油醚, 甲醇, 无水乙醇, 浓硫酸为分析纯; 葡萄糖标准品购自中国药品生物制品检定所, 甜菜碱标准品(Sigma 公司生产)。

2 实验方法

2.1 枸杞总糖含量测定

根据中华人民共和国国家标准 GB/T 18672-2002 附录 B——枸杞总糖测定方法测定^[5]。

2.2 枸杞甜菜碱含量测定

2.2.1 枸杞甜菜碱的提取与分离 利用纯甲醇加热回流的方法提取枸杞甜菜碱, 得到甜菜碱粗提物; 再利用高效液相色谱法(HPLC)分离粗提物^[6,7], 得到典型的样品色谱峰(如图 1), 根据对照品的出峰情况可确定供试品色谱图的 5 号峰即为甜菜碱峰。

收稿日期: 2007-12-28

基金项目: 国家科技专项(国科发财字[2006]9 号); 国家科技支撑计划子课题(2006BAI06A15-11)

(C)1 作者简介: 张自萍(1970-), 女, 宁夏青铜峡人, 博士, 副教授, 主要从事天然产物方面的分析研究。E-mail: zipingzhang@163.com; nkj.net

2.2.2 枸杞甜菜碱的含量计算 利用 LC-Solution 色谱分析软件计算供试品甜菜碱色谱峰的峰面积,根据对照品回归方程采用外标法计算甜菜碱含量。通过对照品绘制的回归方程为: $Y = 880202.4X + 235515.7$, $r = 0.9988$ 。X 代表质量浓度, Y 代

表峰面积,表明甜菜碱在 $0.25 \sim 4.0 \text{ mg/ml}$ 范围内线性良好。

2.2.3 优化的色谱条件为乙腈-水(85:15)为流动相;等度洗脱;1.0 ml/min 流速;检测波长 195 nm;柱温 30°C ;进样量 $5 \mu\text{L}$ 。

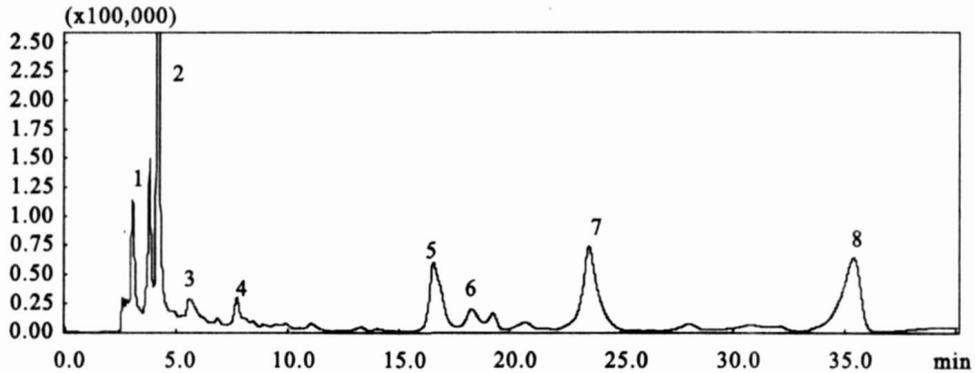


图 1 枸杞样品甜菜碱色谱图例

Fig. 1 Chromatogram of betaine in *Lycium barbarum* L fruits

2.3 土壤基础肥力因子的测定

在枸杞果实成熟前期(2006年5月26日)分别采集了这8个试验点0~60 cm的土壤样品,测定了其土壤有机质(重铬酸钾熔融法)、碱解氮(碱解扩散法)、速效磷(分光光度法)、速效钾(火焰光度计法)的含量^[8]。

3 结果与分析

宁夏8个不同试验点、不同采摘期枸杞样品中总糖、甜菜碱含量以及糖碱比测定结果见表1,对不同采摘期的枸杞总糖、甜菜碱含量和糖碱比进行方差分析,分析结果见表2~4。

表 1 不同采摘期枸杞总糖、甜菜碱含量测定结果

Table 1 Contents of total sugar and betaine in *Lycium barbarum* L fruits in different picking stages

样品产地 Producing region	编号 Number	总糖含量 Content of total sugar (%)	甜菜碱含量 Content of betaine (%)	糖碱比 Ratio of total sugar to betaine
惠农尾闸镇 Weizha town, Huinong county	1-1	60.46	0.95	63.64
	1-2	54.67	0.92	59.42
惠农燕子墩乡 Yanzidun town, Huinong county	2-1	55.32	1.02	54.24
	2-2	51.08	0.87	58.71
惠农燕子墩乡 Yanzidun town, Huinong county	3-1	55.00	1.29	42.64
	3-2	53.02	0.89	59.57
平罗头闸镇 Touzha town, Pingluo county	4-1	58.53	0.91	64.32
	4-2	54.85	0.87	63.05
平罗黄渠桥镇 Huangquqiao town, Pingluo county	5-1	56.99	1.31	43.50
	5-2	54.71	0.85	64.36
平罗县联合开发农场 United Exploitation farm, Pingluo county	6-1	55.16	1.46	37.78
	6-2	52.61	0.98	53.68
同心县 Tongxin county	7-1	58.15	1.53	38.01
	7-2	55.33	1.17	47.29
固原原州区 Yuanzhou county, Guyuan Prefecture	8-1	56.53	1.26	44.87
	8-2	54.19	1.15	47.12

注:编号 1-1、1-2 分别表示 1 号产地的头茬和四茬样品,以此类推。

Note: No. 1-1 and 1-2 mean respectively the samples of the first crop and the forth crop, and so on.

表 2 不同采摘期枸杞总糖含量方差分析表

Table 2 The variance analysis of total sugar in *Lycium barbarum* L fruits in different picking stages

变异来源 Variation source	离均差平方和(SS) Sum of square	自由度(df)	均方(Ms) Square variance	F	P
不同采摘期间 Between different picking stages	41.216	1	41.216	14.190**	P<0.01
同一采摘期内 Within same picking stage	40.665	14	2.905	—	—
总变异 Σ	81.881	15	—	—	—

注: $F_{0.05}(1, 14)=4.60$; $F_{0.01}(1, 14)=8.86$

表 3 不同采摘期枸杞甜菜碱含量方差分析表

Table 3 The variance analysis of betaine in *Lycium barbarum* L fruits in different picking stages

变异来源 Variation source	离均差平方和(SS) Sum of square	自由度(df)	均方(Ms) Square variance	F	P
不同采摘期间 Between different picking stages	0.258	1	0.258	7.321*	P<0.05
同一采摘期内 Within same picking stages	0.493	14	0.035	—	—
总变异 Σ	0.750	15	—	—	—

注: $F_{0.05}(1, 14)=4.60$; $F_{0.01}(1, 14)=8.86$

表 4 不同采摘期枸杞糖碱比方差分析表

Table 4 The variance analysis of the ratio of total sugar to betaine in *Lycium barbarum* L fruits in different picking stages

变异来源 Variation source	离均差平方和(SS) Sum of square	自由度(df)	均方(Ms) Square variance	F	P
不同采摘期间 Between different picking stages	257.603	1	257.603	3.226	P>0.05
不同采摘期内 Between different picking stages	1117.888	14	79.849	—	—
总变异 Σ	1375.491	15	—	—	—

注: $F_{0.05}(1, 14)=4.60$; $F_{0.01}(1, 14)=8.86$

3.1 不同采摘期总糖和甜菜碱含量分析

由表 1~4 可知,8 个试验点不同采摘期枸杞样品中总糖和甜菜碱的含量均存在差异,其中总糖含量差异达到极显著水平,甜菜碱含量差异达到显著水平,且头茬果中各成分含量均高于第四茬(盛果期)。高业新^[1]等人根据糖碱比值将枸杞分为 3 个不同品质区域:Ⅰ区糖碱比极低,属低糖高碱区(糖碱比小于 30);Ⅱ区属中糖中碱区(糖碱比为 30~60);Ⅲ区高糖低碱区(糖碱比为大于 60)。由表 2~3 可知,8 个试验点不同采摘期枸杞样品的糖碱比差异不显著,除了 1 号试验点的第一茬、4 号试验点的两茬、5 号试验点的第四茬处于高糖低碱区外,其余的均属于中糖中碱区,而没有低糖高碱的样品。可见,如果单从枸杞总糖和甜菜碱的含量来看,第一茬要明显好于第四茬,但若从糖碱平衡的角度来看,第

一茬和第四茬差别不大,它们均属于中糖中碱的优质枸杞品质这一范围之内。因此,从枸杞果实的综合品质来看,并不是说其中的所有营养成分含量越高越好,而是要均衡各种成分,使其达到一个合理的配比关系。

3.2 不同土壤肥力因子与枸杞总糖、甜菜碱关系研究

由于枸杞第一茬果实中的总糖和甜菜碱含量均大于第四茬,比较具有代表性,而且第一茬的采摘时间与土壤样品的取样时间较为接近,因此,分别以每个试验点第一茬枸杞总糖、甜菜碱含量和糖碱比作为该点相应指标的代表,对每个试验点第四茬枸杞总糖和甜菜碱含量与其相应的土壤肥力因子做相关性分析(各点的土壤肥力因子指标见表 5),分析结果见表 6。

表 5 不同试验点枸杞总糖、甜菜碱含量及土壤肥力数据表

Table 5 The data of total sugar, betaine in *Lycium barbarum* L fruits and the soil fertility factors in different regions

产地编号 Number of the region	总糖含量 Content of total sugar (%)	甜菜碱含量 Content of betaine (%)	糖碱比 Ratio of total sugar to betaine	有机质 Organic matter (g/kg)	速效氮 Available nitrogen (g/kg)	速效磷 Available phosphorus (g/kg)	速效钾 Available potassium (g/kg)
1	60.46	0.95	63.64	6.41	30.90	37.0	156.0
2	55.32	1.02	54.24	9.37	43.45	35.5	128.5
3	55.00	1.29	42.64	7.37	51.79	30.0	125.5
4	58.53	0.91	64.32	11.76	43.39	27.5	251.0
5	56.99	1.31	43.50	12.99	56.54	22.5	158.0
6	55.16	1.46	37.78	6.53	29.27	19.0	90.5
7	58.15	1.53	38.01	4.13	29.03	17.0	119.0
8	56.53	1.26	44.87	9.38	36.63	14.5	188.5
变异系数 CV	3.38%	19.09%	22.12%	34.74%	26.06%	33.34%	31.37%

表 6 枸杞总糖和甜菜碱含量与土壤各肥力因子相关性分析

Table 6 The correlation coefficient between total sugar, betaine in *Lycium barbarum* L fruits and soil fertility factors

测定项目 Item	速效氮 Available nitrogen (g/kg)	速效磷 Available phosphorus (g/kg)	速效钾 Available potassium (g/kg)	有机质 Organic matter (g/kg)
总糖 Total sugar	-0.334	0.214	0.470	0.083
甜菜碱 Betaine	-0.181	-0.751*	-0.642	-0.435

3.2.1 不同试验点枸杞总糖、甜菜碱以及糖碱比的差异 由表 5 可知,不同试验点总糖的变异系数明显小于甜菜碱和糖碱比,说明不同试验点总糖含量的差异性明显小于甜菜碱和糖碱比,而整齐度优于甜菜碱和糖碱比;土壤中各种肥力因子的变异系数相差不大,但是均远大于果实品质间的差异,这可能与不同产地的农户每年施肥的种类和施肥量以及当地的一些土壤理化性质不同有关。

3.2.2 枸杞总糖、甜菜碱与土壤肥力因子的关系分析 由表 6 可知,枸杞果实中总糖含量与土壤中速效钾的含量呈正相关,而与速效氮呈负相关,与有机质相关性不明显,这与高业新^[1]、张晓煜^[4]等人的研究结论相一致,而许兴等^[2]研究认为枸杞总糖含量与土壤中以上 4 种肥力因子均呈负相关,有关这方面的研究还需进一步全面深入探讨;枸杞果实中甜菜碱的含量与土壤中 4 种肥力因子均呈负相关,其中与速效磷相关显著,其次依次为速效钾、有机质和速效氮。基于本研究,综合分析认为速效钾和速效磷是影响枸杞果实糖碱比及酸碱平衡的关键肥力因子。

4 讨论

本研究测定了宁夏 8 个产地不同采摘期枸杞果实中总糖、甜菜碱含量并计算出糖碱比,结果表明不

同采摘期枸杞样品中总糖和甜菜碱的含量均存在差异,总糖含量差异达到极显著水平,甜菜碱含量达到显著水平,而且均为第一茬果实大于第四茬,这说明不同成熟期的枸杞果实品质具有一定的差异,这可能与树体本身的营养积累程度有关。头茬果为老眼枝上的果实,老眼枝是上一年形成的枝条,经过一年的营养积累,其叶片多且大,成熟度高,营养面积大,结出的果实营养成分含量高。盛果期果实是春 7 寸枝上的果实,春 7 寸枝是当年春季生长的枝条,营养积累时间较短,其叶片长出时间短,叶片小,叶片成熟度低,营养含量少,结出的果实营养成分含量比老眼枝的低。另外通过所测糖碱比值可以看出,不同采摘期的枸杞整体糖碱品质差异不大,而且多数样品处于中糖中碱的优质枸杞范围内。研究表明,在目前尚缺乏科学、可控的枸杞品质评价标准的情况下,利用枸杞糖碱比值较单一的糖、碱成分更能客观地评价枸杞的品质。

土壤是生态系统中物质和能量交换的重要场所,枸杞生命活动所需的水分和营养物质绝大部分是通过根系从土壤中吸收的,土壤中营养物质将直接影响枸杞的生长发育和品质表现。本研究结果表明,土壤中速效磷和速效钾对枸杞甜菜碱的积累均具有负面作用,而对总糖的积累均具有正面作用,它们是影响枸杞果实糖碱比的关键肥力因子,这可能

与其影响积累糖类和甜菜碱所需的相关生物酶有关。该研究可以为枸杞的合理施肥提供参考,但枸杞品质还受其它环境因素的影响,尤其是它们对枸杞品质的综合作用,这些还有待于进一步深入系统研究。

参考文献:

- [1] 高业新,李新虎.宁夏枸杞的道地性研究[J].地球学报,2003,24(2):193-196.
 [2] 许兴,郑国琦.宁夏枸杞耐盐性与生理生化特性研究[J].中国生态农业学报,2001,10(3):56-59.
 [3] 许兴,郑国琦,杨娟.宁夏不同地域枸杞多糖和总糖含量

与土壤环境因子关系的研究[J].西北植物学报,2005,25(7):1340-1344.

- [4] 张晓煜,刘静,袁海燕.枸杞总糖含量与环境因子的量化关系研究[J].中国生态农业学报,2005,13(3):101-103.
 [5] GB/T 18672-2002[枸杞(枸杞子)].中华人民共和国国家标准[S].
 [6] Young Geun Shin, Kyung Hee Cho, Jong Moon Kim, et al. Determination of betaine in *Lycium chinense* fruits by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 857(1-2):331-335.
 [7] 聂国朝.3种枸杞的HPLC-DAD图谱比较[J].福建林学院学报,2004,24(2):162-164.
 [8] 中国科学院南京土壤研究所.土壤理化分析[M].上海:上海科学技术出版社,1978.230-251.

Studies on the total sugar and betaine in *Lycium barbarum* L and their relationship with soil fertility factors

ZHANG Zi-ping^{*}, SHI Xiao-wen, GUO Rong, ZHENG Rui

(Key Laboratory of Ministry of Education for Protection and Utilization of Special Biological Resources in Western China, Ningxia University, Ningxia 750021, China)

Abstract: The contents of total sugar and betaine in *Lycium barbarum* L from different regions of Ningxia at the first stubble and prosperous time were determined, in order to investigate the difference of contents in two picking stages and the correlation between contents and the soil fertility factors. The results showed that the contents in the first stubble fruits were both higher than those of prosperous time, however, the ratios of total sugar to betaine were of no significant difference, and the majority of ratios were appropriate. The available phosphorus and potassium were the key factors which affected the balance of total sugar and betaine.

Keywords: *Lycium barbarum* L; total sugar; betaine; ratios of total sugar and betaine; soil fertility factor