

# 柴达木枸杞中 17 种氨基酸的测定与分析

吴有锋<sup>1,2</sup>, 谭亮<sup>1</sup>, 沈建伟<sup>1</sup>, 冯海生<sup>1</sup>, 李彩霞<sup>1</sup>, 马世震<sup>1,\*</sup>

(1.中国科学院西北高原生物研究所中国科学院藏药研究重点实验室, 西宁 810008;

2.中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 建立柱前衍生 RP-HPLC 法测定柴达木枸杞中 17 种氨基酸的含量, 并分析不同产地、不同采摘期柴达木枸杞中氨基酸的含量。以 2,4-二硝基氟苯为衍生试剂, 色谱柱为 Gemini-NX C<sub>18</sub>, 流动相 A: 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 的乙酸钠溶液 (pH=6.4, 含有 1% N,N-二甲基甲酰胺), 流动相 B: 乙腈-水溶液 (1:1, v/v), 采用梯度洗脱, 检测波长 360 nm。17 种氨基酸的线性关系、精密度、稳定性、重复性良好, 加样回收率为 90.28%~102.85% (RSD 为 1.02%~4.76%); 不同产地、不同采摘期的柴达木枸杞中氨基酸种类相同, 但含量存在一定差异, 产于德令哈的枸杞氨基酸平均含量最高, 10 月采摘的枸杞氨基酸总含量高于 8 月和 9 月, 总量为 6.217%~8.987%, 必需氨基酸占总氨基酸比例为 14.307%~19.572%, 药用氨基酸占总氨基酸比例为 63.632%~71.409%, 增香氨基酸占总氨基酸比例为 12.121%~17.356%。该方法简单、快捷, 可测定柴达木枸杞中氨基酸的含量; 不同产地、不同采摘期柴达木枸杞氨基酸含量的差异可能是由土壤环境、气象条件等因素所导致; 在枸杞开发利用中可以根据不同的需求选择不同产地和采摘期的枸杞。

**关键词:** 柴达木枸杞, RP-HPLC, 柱前衍生, 药用氨基酸, 必需氨基酸

## Determination and analysis of 17 amino acids in Qaidam Chinese wolfberry

WU You-feng<sup>1,2</sup>, TAN Liang<sup>1</sup>, SHEN Jian-wei<sup>1</sup>, FENG Hai-sheng<sup>1</sup>, LI Cai-xia<sup>1</sup>, MA Shi-zhen<sup>1,\*</sup>

(1.Key Laboratory of Tibetan Medicine Research, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Science, Xining 810001, China;

2.University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

**Abstract:** To establish a pre-column derivatization and reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) for the determination amino acids in Qaidam Chinese wolfberry. Contents of amino acids in Qaidam Chinese wolfberry from different habitats and different picking period were analyzed. 2,4-dinitrofluorobenzene (DNFB) was the pre-column derivatizing reagent. The samples were analyzed on a Gemini-NX C<sub>18</sub> column with gradient elution of 0.05 mol·L<sup>-1</sup> sodium acetate solution (adjusted to pH6.4) (A) and 50% ACN (B). The detected wavelength was 360 nm. HPLC method was adopted and external method was used for calculating the content of sample. The linear ranges, precision, stability and repeatability were good. Recovery and RSD of the method were 90.28%~102.85% and 1.02%~4.76% respectively. There were the same kind of amino acids, but there were a certain differences in the content in Qaidam Chinese wolfberry from different habitats and different picking period, the average contents of amino acids was the highest in Qaidam Chinese wolfberry from Delingha, the total content of amino acids in Qaidam Chinese wolfberry in October was higher than others, the total content of amino acids was 6.217%~8.987%, the ratio of essential amino acids was 14.307%~19.527%, the ratio of medicinal amino acids was 63.632%~71.409%, the ratio of flavor amino acids was 12.121%~17.356%. The method was very accurate, sensitive and reliable to determine the contents of amino acids in Qaidam Chinese wolfberry. Differences of amino acids in Qaidam Chinese wolfberry from different habitats and different picking period may be caused by environmental factors, weather conditions, etc. In the process of development and utilization of Chinese wolfberry, we should choose the right.

**Key words:** Qaidam Chinese wolfberry; RP-HPLC; pre-column derivatization; medicinal amino acids; essential amino acids

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)01-0281-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2017.01.048

枸杞 (*Lycium Barbarum*) 为茄科 (*Solanaceae*) 枸杞属 (*Lycium*) 的落叶小灌木<sup>[1]</sup>。柴达木枸杞又名柴

收稿日期: 2016-07-12

作者简介: 吴有锋 (1989-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 药材质量标准和药物分析, E-mail: wuyoufeng14@mails.ucas.ac.cn。

\* 通讯作者: 马世震 (1963-), 男, 本科, 研究员, 研究方向: 植物化学和新产品研发, E-mail: szma@nwipb.cas.cn。

基金项目: 中国科学院藏药现代化重点实验室项目 (Y4496110Z1)。

表1 不同产地和采摘期枸杞样品信息

Table 1 Sample information of Qaidam Chinese wolfberry from different habitats and different picking periods

样品编号	采集地点	采集时间	海拔(m)	经度	纬度
1		2015.8			
2	都兰县夏日哈镇沙珠玉村	2015.9	3056	98°02'45.5"	36°27'37.6"
3		2015.10			
4		2015.8			
5		2015.9			
6	都兰县宗加镇哈西瓦村	2015.10	2776	96°14'51.7"	36°23'51.8"
7		2015.8			
8		2015.9			
9		2015.10			
10	诺木洪一大队	2015.8	2831	96°27'29.1"	36°23'27.5"
11		2015.9			
12		2015.10			
13		2015.8			
14	格尔木市园艺场	2.015.9	2800	94°55'50.7"	36°24'26.7"
15		2015.9			
16		2015.10			
17		2015.8			
18	德令哈市怀头他拉镇东滩村	2015.9	2836	96°46'36.8"	37°19'28.0"
19		2015.10			
20	乌兰县赛什克乡兴乐村	2015.9	2977	98°38'56"	36°94'54"
21		2015.10			

枸杞主要产于柴达木盆地。相关研究表明柴达木枸杞多糖、类胡萝卜素、氨基酸、微量元素等营养成分比其它地区高,这主要得益于青海柴达木盆地独具特色的高原大陆性气候<sup>[2]</sup>。现代医学研究证实,枸杞具有补肾养肝<sup>[3]</sup>、润肺明目、增强免疫力<sup>[4]</sup>、抗衰老、抗肿瘤<sup>[5-6]</sup>、抗氧化<sup>[7]</sup>、抗疲劳及协同防癌等多方面的药理作用<sup>[8-9]</sup>。枸杞是我国名贵的药食同源的植物,氨基酸是衡量食品质量的重要依据之一,其含量与食品的营养和味道密切相关。氨基酸是构成机体蛋白质的基本单位,在人体的生理病理过程中起着关键性作用,是合成人体激素、酶类的原料,它参与人体新陈代谢和各种生理作用<sup>[10]</sup>,在生命中显示特殊作用<sup>[11]</sup>。

不同品种、不同产地枸杞果实的化学成分含量不同,会导致枸杞在营养价值和药用功效上存在差异<sup>[12-13]</sup>。王益民<sup>[13]</sup>等分析了10个枸杞品种中氨基酸的含量,结果表明宁杞4号氨基酸总含量最高,每100g干果中含11.6g;宁杞4号和0901枸杞中药用氨基酸、必需氨基酸和增香氨基酸的含量高于其它品种。白雪梅<sup>[14]</sup>等采用柱前衍生高效液相色谱法测定了4个产地枸杞子中13种氨基酸的含量,结果表明所测的宁夏枸杞氨基酸的总含量和人体必需氨基酸的含量明显高于河北、内蒙古和张家口。王晶<sup>[15]</sup>等比较分析了枸杞不同产区干果内氨基酸的含量,结果表明新疆产区的枸杞总氨基酸含量高于宁夏、内蒙古和青海,内蒙古产区的枸杞药用氨基酸、必需氨基酸和增香氨基酸高于其它3个产区。但采用柱前衍生反相高效液相色谱测定不同产地和采摘期柴达木枸杞中氨基酸含量的研究未见报道。

氨基酸是枸杞果实中主要的营养及药用功效成分,其含量是评价食品和中药药材品质的一项重要

指标<sup>[13]</sup>。本实验采用柱前衍生高效液相色谱法测定不同产地,同产地不同采摘期柴达木枸杞中17种氨基酸的含量,所建立的方法具有良好的分离效果,较高的准确度和灵敏度,良好的稳定性和重现性。该方法的建立为进一步了解氨基酸的组成与含量,评价枸杞子的品质以及鉴别提供依据,同时为枸杞新品种的繁育及营养价值的评价提供切实的技术方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

柴达木枸杞 2015年8月~10月采集于都兰县、诺木洪、格尔木等6个地区,样品具体信息见表1。样品经中国科学院西北高原生物研究所马世震研究员鉴定确认为正品,经干燥处理(干燥温度<50℃)、粉碎后备用。17种氨基酸混合溶液标准物质(批号:GBW(E)100062) 中国计量科学院;2,4-二硝基氟苯(DNFB) 上海源叶生物科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺 天津百世化工有限公司;乙腈(色谱纯) 山东禹王试剂有限公司;盐酸、碳酸氢钠、磷酸氢二钾、乙酸钠均为分析纯 天津百世化工有限公司;超纯水 实验室自制。

1260型高效液相色谱仪(包括:四元泵、DAD检测器、柱温箱、自动进样器) Agilent公司;101-1型电热鼓风干燥箱 北京科伟永兴仪器有限公司;AG135型精密电子天平 瑞士Mettler Toledo公司;优普UPE-II-40L型超纯水机 上海优普实业有限公司;SL-500A型高速多功能粉碎机 浙江省永康市松青五金厂。

### 1.2 对照品及供试品溶液的制备

1.2.1 对照品溶液的制备 精密移取17种氨基酸混合标准溶液1.0mL于10mL容量瓶中,加入20mmol·L<sup>-1</sup>

的盐酸溶液稀释至刻度,摇匀,作为对照品溶液。

1.2.2 样品溶液的制备 参考文献[11,16]称取枸杞子粉末40 mg置于安瓿瓶中,精密称定,加入6 mol·L<sup>-1</sup>盐酸溶液6 mL,充入氮气,置于酒精喷灯上封口,轻轻震摇,使粉末溶解于盐酸溶液中。将封口的安瓿瓶置于110℃的烘箱中水解22 h,取出冷却至室温,过滤至50 mL烧杯中,用超纯水润洗安瓿瓶2~3次,洗涤液并入上述烧杯中,于80℃水浴蒸干,残渣加入20 mmol·L<sup>-1</sup>的盐酸溶液溶解并定容至2 mL,即得供试品溶液。

### 1.3 DNFB 衍生法

1.3.1 衍生试剂的配制 精密称取2,4-二硝基氟苯适量,用乙腈配制成1%的DNFB衍生试剂,于4℃条件下避光保存。

1.3.2 衍生程序 分别精密移取“1.2”项下的对照品和供试品溶液各0.6 mL于2个10 mL容量瓶中,均加入0.5 mol·L<sup>-1</sup>的碳酸氢钠溶液0.8 mL和1%的DNFB衍生试剂0.8 mL,混匀后于60℃水浴衍生1 h。冷却后用0.1 mol·L<sup>-1</sup>磷酸氢二钾(pH=7.0)溶液稀释至刻度,摇匀,0.45 μm滤膜过滤,备用。

### 1.4 色谱条件

色谱柱: Gemini-NX C<sub>18</sub> (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)。检测波长: 360 nm。柱温: 37℃。进样量: 10 μL。流动相 A: 0.05 mol·L<sup>-1</sup>的乙酸钠溶液(pH=6.4) (含有1%的N,N-二甲基甲酰胺); 流动相 B: 乙腈-水溶液(1:1, v/v)。梯度洗脱, 洗脱程序见表2所示。

表2 梯度洗脱程序

Table 2 Gradient elution program

时间 (min)	流速 (mL·min <sup>-1</sup> )	流动相体积分数(%)	
		A	B
0	1	80	20
3	1	80	20
8	1	70	30
10	1	70	30
20	1	65	35
30	1	45	55
32	1	45	55
37	1	40	60
42	1	5	95
44	1	5	95
45	1	45	20

## 2 结果与分析

### 2.1 方法验证

精密移取氨基酸混合标准品溶液0.8、1.2、1.6、2.0、2.4 mL于10 mL容量瓶中按照“1.3.2”项下内容进行衍生,按“1.4”项下色谱条件”进行含量测定。以质量浓度(x)为横坐标,峰面积(y)为纵坐标,绘制标准曲线,得到回归方程,结果见表3。精密度实验、重复性实验、稳定性实验的17种氨基酸的RSD分别为0.254%~3.722%、1.335%~4.834%、0.595%~4.321%,实验表明该方法的精密度良好,具有较好的重复性,样品溶液在24 h内稳定性良好。

表3 17种氨基酸的线性方程

Table 3 Linear equations of 17 amino acids

各种氨基酸名称	线性方程	R <sup>2</sup>
天冬氨酸 Asp	y = 65.948x + 0.986	0.9993
谷氨酸 Glu	y = 58.268x - 1.445	0.9996
丝氨酸 Ser	y = 82.400x + 0.856	0.9992
甘氨酸 Gly	y = 120.778x + 30.595	0.9993
精氨酸 Arg	y = 51.304x + 27.328	0.9990
苏氨酸 Thr	y = 74.410x - 1.515	1.0000
脯氨酸 Pro	y = 52.003x - 0.878	0.9996
丙氨酸 Ala	y = 98.166x - 2.449	0.9996
缬氨酸 Val	y = 72.808x - 2.433	0.9998
甲硫氨酸 Met	y = 58.986x - 1.450	0.9994
半胱氨酸 Cys	y = 125.549x - 3.230	0.9991
异亮氨酸 Ile	y = 94.779x - 28.982	0.9986
亮氨酸 Leu	y = 56.019x + 23.210	0.9990
苯丙氨酸 Phe	y = 48.585x - 7.947	0.9993
组氨酸 His	y = 41.633x + 0.779	0.9991
赖氨酸 Lys	y = 87.483x - 12.900	0.9990
酪氨酸 Tyr	y = 19.567x + 2.390	0.9997

精密移取已知17种氨基酸含量的供试液6份,分别加入混合标准液500 μL,衍生后测定氨基酸的含量,计算回收率。结果见表4。17种氨基酸的回收率(n=6)在之间90.28%~102.85%之间,RSD为1.02%~4.76%,实验表明该方法准确度高。

### 2.2 不同产地、不同采摘期柴达木枸杞中氨基酸含量测定

取不同产地、不同采摘期的柴达木枸杞子粉末,按“1.2.2”项下的方法制备供试品溶液,按“1.3.2”的衍生程序对氨基酸样品进行衍生,并按“1.4”项下色谱条件下进行含量测定,结果见表5。标准品和样品色谱图,见图1。

2.2.1 不同产地采摘期柴达木枸杞中氨基酸种类和含量分析 从表5的结果可知,供试品中脯氨酸的含量最高,天冬氨酸、谷氨酸、精氨酸和丙氨酸次之,半胱氨酸和甲硫氨酸含量较低。产于德令哈的枸杞氨基酸平均含量最高,为8.035%,产于格尔木的枸杞氨基酸平均含量最低为6.945%。供试品中产于乌兰县10月采摘的枸杞中氨基酸总含量最高为8.987%。不同产地和同产地不同采摘期枸杞的氨基酸种类相同,但含量存在一定差异。8月份采摘的6个产地的供试品中,产于德令哈市的枸杞氨基酸总含量为8.035%,较其它产地高,产于都兰县夏日哈镇的枸杞氨基酸含量最低为6.914%;9月份采摘的6个产地的供试品中,产于德令哈市的枸杞氨基酸总含量为7.662%,较其它产地高,产于都兰县宗加镇的枸杞氨基酸含量最低为6.217%。10月份采摘的6个产地的供试品中,产于乌兰县的枸杞氨基酸总含量为8.987%,较其它产地高,产于诺木洪的枸杞氨基酸含量最低为7.429%。从整体分析,同一产地的枸杞,采摘于8月和9月的氨基酸的含量低于10月份采摘的枸杞。10月份采于都兰县夏日哈镇的枸杞中脯氨酸



表4 17种氨基酸的加样回收率( $n=6$ )  
Table 4 Recoveries of 17 amino acids( $n=6$ )

各种氨基酸名称	原有量( $\mu\text{g}$ )	加入量( $\mu\text{g}$ )	实测值( $\mu\text{g}$ )	平均回收率(%)	RSD(%)
天冬氨酸 Asp	381.442	135.762	504.204	90.42	1.35
谷氨酸 Glu	349.182	147.1	490.282	95.92	1.02
丝氨酸 Ser	166.239	105.1	274.339	102.85	2.47
甘氨酸 Gly	73.834	76.602	146.436	94.78	3.26
精氨酸 Arg	201.205	175.942	360.147	90.34	1.75
苏氨酸 Thr	131.622	119.1	247.722	97.48	3.56
脯氨酸 Pro	677.986	115.1	786.085	93.92	4.43
丙氨酸 Ala	229.256	90.882	321.138	101.10	1.96
缬氨酸 Val	53.44	23.186	74.626	91.37	3.78
甲硫氨酸 Met	4.008	29.84	30.948	90.28	4.66
半胱氨酸 Cys	8.825	24.24	31.065	91.75	3.24
异亮氨酸 Ile	37.77	26.765	63.531	96.25	2.58
亮氨酸 Leu	62.358	27.027	89.206	99.34	3.32
苯丙氨酸 Phe	546.729	165.2	700.301	92.96	4.76
组氨酸 His	60.879	31.04	89.919	93.56	2.98
赖氨酸 Lys	103.171	146.2	235.271	90.36	3.21
酪氨酸 Tyr	18.188	36.602	52.368	93.38	2.19

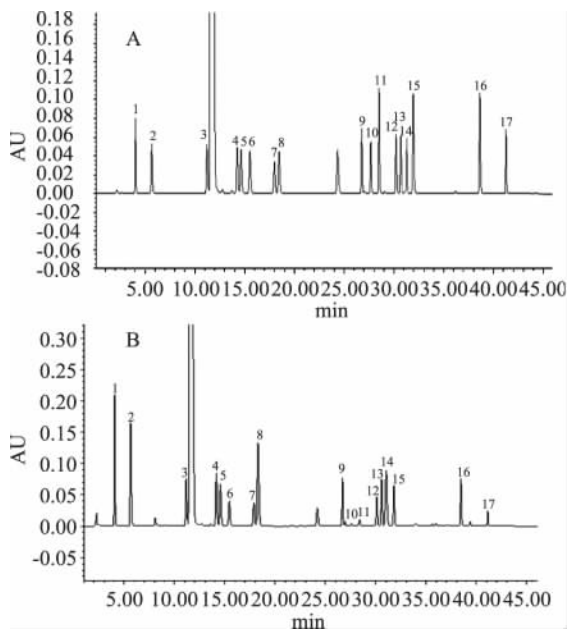


图1 17种氨基酸标准品(A)和样品(B)HPLC色谱图

Fig.1 Chromatogram of standard of 17 amino acids(A) and sample(B)

注:1.天冬氨酸(Asp);2.谷氨酸(Glu);3.丝氨酸(Ser);4.甘氨酸(Gly);5.精氨酸(Arg);6.苏氨酸(Thr);7.脯氨酸(Pro);8.丙氨酸(Ala);9.缬氨酸(Val);10.甲硫氨酸(Met);11.半胱氨酸(Cys);12.异亮氨酸(Ile);13.亮氨酸(Leu);14.苯丙氨酸(Phe);15.组氨酸(His);16.赖氨酸(Lys);17.酪氨酸(Tyr)。

酸、天冬氨酸和谷氨酸的含量均显著高于( $p < 0.05$ )除乌兰县外其它供试样品;9月份采于格尔木市的枸杞中含量相对较低的甲硫氨酸、半胱氨酸、异亮氨酸和酪氨酸,这四种氨基酸的含量均显著低于( $p < 0.05$ )其它供试品。

2.2.2 不同产地采摘期柴达木枸杞中必需氨基酸、药用氨基酸和增香氨基酸分析 从表6可以得出,枸杞中必需氨基酸、药用氨基酸和增香氨基酸的含量大小顺序为:药用氨基酸 > 必需氨基酸 > 增香氨基酸。所测的氨基酸中必需氨基酸有7种,药用氨基酸13种,增香氨基酸5种,其中既是必需氨基酸、药用氨基酸又是增香氨基酸的有异亮氨酸、亮氨酸和赖氨酸,既是必需氨基酸又是药用氨基酸的有苏氨酸、缬氨酸和甲硫氨酸等7种。从表6可以得出,必需氨基酸占氨基酸总含量的14.307%~19.572%,药用氨基酸占氨基酸总量的63.632%~71.409%,增香氨基酸占氨基酸总量的12.121%~17.356%。从表5和表6可以看出,所有供试样品中,10月采摘于德令哈市的枸杞所含必需氨基酸量最高,为1.528%,8月采摘于都兰县宗加镇和德令哈市的枸杞次之,含量分别为1.455%和1.415%,9月采于格尔木的枸杞含量最低,为1.041%;10月采于都兰县的枸杞药用氨基酸的含量最高,为6.090%,10月采于德令哈市的枸杞次之,为5.616%,9月采于格尔木的枸杞所含药用氨基酸含量最低,为4.026%;10月采摘于德令哈市的枸杞所含增香氨基酸量最高,为1.273%,8月采于诺木洪的枸杞次之,为1.234%,9月采于格尔木的枸杞所含增香氨基酸含量最低,为0.947%。同产地不同采摘期,10月采摘的枸杞所含的药用氨基酸含量显著高于8月和9月,但必需氨基酸和药用氨基酸的规律性不明显。同采摘期不同产地,8月份采于6个产地的枸杞中,都兰县宗加镇的枸杞中所含的必需氨基酸含量为1.455%,较其它产地高,其次为产于德令哈市的枸杞,其含量为1.415%,产于都兰县夏日哈镇的枸杞中所含必需氨基酸量最低为1.224%;9月份采于6个产地的枸杞中,都兰县夏日哈镇的枸杞中所含必需氨基酸量最高为1.375%;其次为产于德令哈的枸杞,其含量为1.285%。格尔木的枸杞所含

表5 供试样品中氨基酸的含量(n=3)  
Table 5 Contents of amino acids in samples(n=3)

氨基酸含量(%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
天冬氨酸 Asp <sup>2</sup>	1.048	1.074	1.676	1.031	0.880	1.316	0.942	1.126	1.358	1.072	0.840	1.254	1.099	1.162	1.314	1.342	1.061	1.647
谷氨酸 Glu <sup>2</sup>	1.223	1.024	1.547	1.118	0.778	1.236	0.950	1.076	1.184	0.876	0.836	1.176	1.471	1.136	1.230	1.149	0.913	1.626
丝氨酸 Ser	0.445	0.415	0.479	0.479	0.350	0.512	0.473	0.375	0.436	0.385	0.332	0.475	0.449	0.419	0.478	0.404	0.336	0.464
甘氨酸 Gly <sup>2</sup>	0.193	0.239	0.227	0.258	0.198	0.235	0.230	0.211	0.207	0.212	0.194	0.227	0.226	0.230	0.252	0.203	0.227	0.220
精氨酸 Arg <sup>23</sup>	0.586	0.554	0.523	0.604	0.482	0.608	0.588	0.546	0.573	0.543	0.437	0.532	0.560	0.571	0.573	0.488	0.487	0.523
苏氨酸 Thr <sup>12</sup>	0.341	0.404	0.439	0.419	0.309	0.410	0.408	0.341	0.347	0.363	0.303	0.416	0.476	0.375	0.446	0.361	0.328	0.436
脯氨酸 Pro	1.379	1.742	2.153	1.623	1.620	1.778	1.955	1.539	1.504	1.876	1.837	1.689	1.840	1.979	1.806	1.634	1.820	2.239
丙氨酸 Ala <sup>2</sup>	0.564	0.738	0.762	0.574	0.585	0.526	0.574	0.708	0.693	0.527	0.635	0.616	0.720	0.667	0.659	0.662	0.602	0.733
缬氨酸 Val <sup>12</sup>	0.132	0.154	0.151	0.162	0.161	0.168	0.145	0.140	0.142	0.138	0.134	0.142	0.147	0.156	0.155	0.141	0.142	0.147
甲硫氨酸 Met <sup>12</sup>	0.025	0.016	0.012	0.027	0.011	0.019	0.017	0.014	0.011	0.017	0.008	0.014	0.011	0.013	0.109	0.014	0.021	0.016
半胱氨酸 Cys	0.044	0.031	0.022	0.051	0.025	0.027	0.045	0.026	0.025	0.035	0.013	0.027	0.038	0.017	0.026	0.023	0.018	0.025
异亮氨酸 Ile <sup>123</sup>	0.096	0.111	0.101	0.120	0.088	0.078	0.106	0.097	0.136	0.093	0.086	0.103	0.105	0.107	0.115	0.092	0.101	0.114
亮氨酸 Leu <sup>123</sup>	0.158	0.180	0.163	0.200	0.171	0.198	0.175	0.160	0.176	0.154	0.152	0.173	0.172	0.178	0.195	0.159	0.163	0.156
苯丙氨酸 Phe <sup>12</sup>	0.173	0.198	0.151	0.196	0.151	0.201	0.167	0.140	0.157	0.215	0.129	0.140	0.201	0.174	0.178	0.213	0.155	0.148
组氨酸 His	0.147	0.170	0.182	0.177	0.125	0.138	0.160	0.142	0.159	0.170	0.119	0.168	0.161	0.140	0.173	0.145	0.141	0.169
赖氨酸 Lys <sup>123</sup>	0.299	0.312	0.253	0.331	0.239	0.279	0.310	0.272	0.268	0.267	0.229	0.305	0.303	0.282	0.330	0.252	0.270	0.279
酪氨酸 Tyr <sup>23</sup>	0.061	0.061	0.036	0.064	0.044	0.065	0.055	0.053	0.053	0.053	0.043	0.055	0.056	0.056	0.060	0.052	0.053	0.045
Σ	6.914	7.423	8.877	7.434	6.217	7.794	7.300	6.966	7.429	6.996	6.327	7.512	8.035	7.662	8.099	7.334	6.838	8.987
Σ <sup>1</sup>	1.224	1.375	1.270	1.455	1.130	1.353	1.328	1.164	1.237	1.247	1.041	1.293	1.415	1.285	1.528	1.232	1.180	1.296
Σ <sup>2</sup>	4.899	5.065	6.041	5.104	4.097	5.339	4.667	4.884	5.305	4.530	4.026	5.153	5.547	5.107	5.616	5.128	4.523	6.090
Σ <sup>3</sup>	1.200	1.218	1.076	1.146	1.024	1.228	1.234	1.128	1.206	1.110	0.947	1.168	1.196	1.194	1.273	1.043	1.074	1.117

注“1”为必需氨基酸“2”为药用氨基酸“3”为增香氨基酸<sup>[17-18]</sup>。

表6 必需氨基酸、药用氨基酸、增香氨基酸占总含量的比例  
Table 6 The proportion of essential amino acids medicinal amino acid flavoring amino acid

氨基酸含量(%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Σ <sup>1</sup>	1.224	1.375	1.270	1.455	1.130	1.353	1.328	1.164	1.237	1.247	1.041	1.293	1.415	1.285	1.528	1.232	1.180	1.296
Σ <sup>2</sup>	4.899	5.065	6.041	5.104	4.097	5.339	4.667	4.884	5.305	4.530	4.026	5.153	5.547	5.107	5.616	5.128	4.523	6.090
Σ <sup>3</sup>	1.200	1.218	1.076	1.146	1.024	1.228	1.234	1.128	1.206	1.110	0.947	1.168	1.196	1.194	1.273	1.043	1.074	1.117
Σ	6.914	7.423	8.877	7.434	6.217	7.794	7.300	6.966	7.429	6.996	6.327	7.512	8.035	7.662	8.099	7.334	6.838	8.987
Σ <sup>1</sup> /Σ	17.703	18.524	14.307	19.572	18.176	17.360	18.192	16.710	16.651	17.824	16.453	17.212	17.610	16.771	18.867	16.798	17.257	14.421
Σ <sup>2</sup> /Σ	70.856	68.234	68.052	68.658	65.900	68.501	63.932	70.112	71.409	64.751	63.632	68.597	69.035	66.654	69.342	69.921	66.145	67.765
Σ <sup>3</sup> /Σ	17.356	16.408	12.121	15.416	16.471	15.756	16.904	16.193	16.234	15.866	14.968	15.548	14.885	15.583	15.718	14.221	15.706	12.429

注“Σ<sup>1</sup>/Σ”为必需氨基酸占氨基酸总量的比例“Σ<sup>2</sup>/Σ”为药用氨基酸占氨基酸总量的比例“Σ<sup>3</sup>/Σ”为增香氨基酸占氨基酸总量的。

必需氨基酸含量最低为 1.041% ;10 月份采于 6 个产地的枸杞中 ,德令哈市的枸杞所含必需氨基酸量最高 ,为 1.528% ,其次为产于都兰县宗加镇的枸杞 ,其含量为 1.353% ,诺木洪的枸杞所含必需氨基酸含量最低为 1.237% 。8 月份采于 6 个产地的枸杞中 ,产于德令哈市的枸杞所含药用氨基酸含量最高为 5.547% ,其次为产于都兰县的枸杞 ,其含量为 5.128% ,产于格尔木的枸杞最低为 4.530% 。9 月份采于 6 个产地的枸杞中 ,产于德令哈市的枸杞所含药用氨基酸含量最高为 5.107% ,其次为都兰县夏日哈镇的枸杞含量为 5.065% ,格尔木的枸杞所含药用氨基酸含量最低 ,其含量为 4.026% 。10 月份采于 6 个产地的枸杞中 ,乌兰县的枸杞所含药用氨基酸量最高 ,为 6.090% ,其次为产于都兰县夏日哈镇的枸杞 ,其含量为 6.041% ,格尔木的枸杞所含药用氨基酸含量最低为 5.153% 。

### 3 讨论

本研究结果显示 ,氨基酸的含量在不同产地和

采摘期存在差异 ,以此类推 ,在开发和利用枸杞产品时应根据不同的目的选择不同产地和采摘期的枸杞 ,以充分发挥其不同功效<sup>[13]</sup>。

枸杞的化学成分受到土壤环境、气象条件<sup>[12]</sup> 及栽培管理措施等因素的影响<sup>[19 20]</sup>。枸杞的氨基酸含量主要由遗传因素和环境条件 2 个方面决定 ,供试的 18 份样品均为宁杞 1 号并且栽培管理措施基本一致 ,导致其氨基酸含量差异主要是环境因素。所有供试样品中脯氨酸、天冬氨酸和谷氨酸的含量较高。柴达木枸杞的生长环境为干旱的盐碱地 ,在这样的环境下有利于脯氨酸的积累 ,这与理论上脯氨酸可以游离状态广泛存在于植物体中并且在干旱、盐渍等胁迫条件下 ,许多植物体内脯氨酸大量积累相符。天门冬氨酸具有参与鸟氨酸循环 ,促进氧和二氧化碳生成尿素 ,降低血液中氮和二氧化碳的量 ,增强肝脏功能 ,消除疲劳的作用 ,它可能是枸杞发挥滋阴补肾功能的有效成分之一。天门冬氨酸在枸杞的生长过程中能够降低其体内硝酸盐的含量。谷氨酸在生

物体内的蛋白质代谢过程中占重要地位,参与动物、植物和微生物中的许多重要化学反应。谷氨酸也具有降低枸杞体内硝酸盐含量的生理作用。

本研究建立了一种利用反向高效液相色谱测定柴达木枸杞中氨基酸的方法,该方法稳定、精密度高、重复性好。同时首次对柴达木枸杞中的药用氨基酸和增香氨基酸的含量进行分析。药用氨基酸的含量占氨基酸总量的 63.632%~71.409%,增香氨基酸占氨基酸总量的 12.121%~17.356%。本研究为进一步评价和开发利用柴达木枸杞提供科学依据。

#### 参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编写委员会.中国植物志[M].北京:科学出版社;1985.
- [2] 叶英,索有瑞,韩丽娟,等.柴达木枸杞研究开发现状及产业前景分析[J].食品工业,2014,35(2):210-213.
- [3] Jin M, Huang Q, Zhao K, et al. Biological activities and potential health benefit effects of polysaccharides isolated from *Lycium barbarum* L [J]. International journal of biological macromolecules, 2013, 54: 16-23.
- [4] Zhang X, Li Y, Cheng J, et al. Immune activities comparison of polysaccharide and polysaccharide-protein complex from *Lycium barbarum* L [J]. International journal of biological macromolecules, 2014, 65: 441-445.
- [5] He N, Yang X, Jiao Y, et al. Characterisation of antioxidant and antiproliferative acidic polysaccharides from Chinese wolfberry fruits [J]. Food Chemistry, 2012, 133(3): 978-989.
- [6] Tang W-M, Chan E, Kwok C-Y, et al. A review of the anticancer and immunomodulatory effects of *Lycium barbarum* fruit [J]. Inflammopharmacology, 2012, 20(6): 307-314.
- [7] Donno D, Beccaro G, Mellano M, et al. Goji berry fruit (*Lycium* spp.): antioxidant compound fingerprint and bioactivity evaluation [J]. Journal of Functional Foods, 2015, 18: 1070-1085.
- [8] 王亚军,安巍,石志刚,等.枸杞药用价值的研究进展[J].安徽农业科学,2008,36(30):13213-13214,13218.
- [9] Amagase H, Farnsworth NR. A review of botanical characteristics, phytochemistry, clinical relevance in efficacy and safety of *Lycium barbarum* fruit (Goji) [J]. Food Research International, 2011, 44(7): 1702-1717.
- [10] Guo M, Shi T, Duan Y, et al. Investigation of amino acids in wolfberry fruit (*Lycium barbarum*) by solid-phase extraction and liquid chromatography with precolumn derivatization [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2015, 42: 84-90.
- [11] 刘何春,徐文华,沈建伟,等. DNFB 柱前衍生化 RP-HPLC 测定大黄种子氨基酸的含量[J].天然产物研究与开发,2014,26(7):1056-1061.
- [12] Dong JZ, Wang SH, Zhu L, et al. Analysis on the main active components of *Lycium barbarum* fruits and related environmental factors [J]. Journal of Medicinal Plants Research, 2012, 6(12): 2276-2283.
- [13] 王益民,王玉,任晓卫,等.不同枸杞品种氨基酸含量分析研究[J].食品科技,2014,39(2):74-77.
- [14] 白雪梅,田嘉铭,王德宝.高效液相色谱法测定枸杞子中氨基酸的含量[J].时珍国医国药,2005,16(8):742-743.
- [15] 王晶.枸杞不同产区干果内氨基酸含量的比较分析[J].湖北农业科学,2015,(14):3411-3413.
- [16] 陈晨,赵晓辉,文怀秀,等. HPLC 测定不同海拔小叶金露梅 17 种氨基酸含量 [J]. 氨基酸和生物资源, 2011, 33(1): 71-74.
- [17] 郭新苗,郭庆梅,周凤琴.不同采摘期金银花中氨基酸含量的 PITC 柱前衍生 HPLC 法测定 [J].时珍国医国药,2014,25(10):2501-2504.
- [18] 卢金清,黄芳,蒋胜军,等.金菊花中微量元素和氨基酸的含量分析[J].湖北中医学院学报,2006,8(1):39-40.
- [19] 马建军,周涛,朱立新.不同产地宁夏枸杞特征化学成分及营养成分比较[J].中国蔬菜,2009,(12):11-14.
- [20] 周萍,郭荣,张自萍.枸杞果实发育过程中营养成分的变化规律及其影响因素研究进展[J].农业科学研究,2007,28(3):59-62.

(上接第 280 页)

表 4 杨梅品质参数聚类分析结果

Table 4 Cluster analysis results of the quality parameters of red bayberry

变量	聚类 1	聚类 2	聚类 3	聚类 4	聚类 5	总质心
PC1(草酸)	41.7196	21.0485	22.1359	12.4702	25.1791	24.2844
PC2(单糖)	-14.0214	-17.0258	-14.9455	-12.8488	-7.6763	-13.3014
PC3(蔗糖)	1.3778	7.7474	-1.2789	1.0377	6.1926	3.5291

种植具有帮助作用,这对根据市场需求指导杨梅的种植栽培管理具有重要意义。

#### 参考文献

- [1] 曹雪丹,戚行江,方修贵,等.杨梅果实干燥特性及其品质[J].浙江农业学报,2010,22(3):366-369.
- [2] 林旗华,卢新坤,张泽煌.留果数对浮宫 1 号杨梅果实性状的影响[J].中国南方果树,2010,39(2):37-39.
- [3] 龚洁强,王允钺,林媚,等.杨梅果实品质与营养成分分析[J].浙江柑橘,2004,21(1):31-32.
- [4] 刘传菊,戚向阳,任献忠,等.杨梅花色苷的提取分离研究[J].中国食品学报,2009,9(1):59-65.
- [5] 谢鸣,陈俊伟,程建徽.杨梅果实发育与糖的积累及其关系研究[J].果树学报,2005,22(6):634-638.
- [6] 王旭.高效液相色谱法测定杨梅中有机酸[J].化学分析计量,2009,18(3):38-40.
- [7] 刘小芳,薛长湖,王玉明,等.刺参中无机元素的聚类分析和主成分分析[J].光谱学与光谱分析,2011,11(31):3119-3122.
- [8] 张志祥,刘鹏,康华靖,等.基于主成分分析和聚类分析的 FTIR 不同地理居群香果树多样性分化研究[J].光谱学与光谱分析,2008,9(28):2081-2086.
- [9] 公丽艳,孟宪军,刘乃侨,等.基于主成分与聚类分析的苹果加工品质评价[J].农业工程学报,2014,13(30):276-286.