

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201612008

引文格式: 柴雅红, 章英才. 宁夏不同地区灵武长枣果实多糖的单糖成分分析 [J]. 广西植物, 2017, 37(9):1187-1194

CHAI YH, ZHANG YC. Analysis on monosaccharide composition of polysaccharides in *Ziziphus jujube* cv. Lingwuchangzao from different areas in Ningxia [J]. *Guihaia*, 2017, 37(9):1187-1194

## 宁夏不同地区灵武长枣果实多糖的单糖成分分析

柴雅红, 章英才\*

(宁夏大学 生命科学学院, 银川 750021)

**摘要:** 以宁夏 4 个不同地区(灵武、中宁、青铜峡、银川)成熟期的灵武长枣果实为研究对象,经水提醇沉法提取,采用 DEAE-cellulose52 和 HW-55S 分离纯化,并利用 GC-MS 法进行多糖的单糖组成分析。结果表明:多糖提取率最高的是灵武地区,达到 1.795%;分离纯化后,4 个地区的长枣多糖各得到 1 个中性(Ju-0)和 3 个酸性组分(Ju-1、Ju-2、Ju-3),其中 Ju-2 含量最高;GC-MS 分析可知灵武长枣多糖含有阿拉伯糖、鼠李糖、核糖、岩藻糖、木糖、甘露糖、半乳糖、葡萄糖、葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸 10 种单糖,不含果糖,以阿拉伯糖、核糖、半乳糖和 2 种糖醛酸为主,木糖含量最低。各地区多糖的单糖组成、含量各不相同,从各组分来看,四个地区多糖的 Ju-0 和 Ju-1 组分组成均以阿拉伯糖、核糖、半乳糖为主,四个地区多糖的组成差异主要在于 Ju-2 和 Ju-3 组分。从各地区单糖总量来看,灵武地区是阿拉伯糖含量最高,中宁、青铜峡、银川地区以葡萄糖醛酸含量为最高。

**关键词:** 灵武长枣, 多糖, 提取, 分离纯化, 单糖组成

中图分类号: Q946.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2017)09-1187-08

## Analysis on monosaccharide composition of polysaccharides in *Ziziphus jujube* cv. Lingwuchangzao from different areas in Ningxia

CHAI Ya-Hong, ZHANG Ying-Cai\*

(College of Life Sciences, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

**Abstract:** Fruits of *Ziziphus jujube* cv. Lingwuchangzao at mature stage from different areas in Ningxia(Lingwu, Yinchuan, Zhongning, Qingtongxia) were used as the experimental materials. The water extraction and alcohol precipitation method were adopted to obtain polysaccharide, which was subsequently purified by DEAE-52 cellulose column and HW-55S gel column. Finally gas chromatography-mass spectrography(GC-MS) was used to analyze the monosaccharide composition from purified polysaccharides. The results showed that the crude polysaccharides from Lingwu had the highest yield, 1.795%. After purified, all polysaccharides were fractioned respectively to one neutral fraction, Ju-0, and three

收稿日期: 2016-12-05 修回日期: 2017-01-06

基金项目: 国家自然科学基金(31160057) [Supported by the National Natural Science Foundation of China(31160057)].

作者简介: 柴雅红(1993-),女,甘肃徽县人,硕士研究生,主要从事植物有效成分分析研究,(E-mail) 1298842768@qq.com。

\*通信作者: 章英才,教授,硕士研究生导师,主要从事药用植物结构和有效成分关系等研究,(E-mail) yingcaizh@163.com。

acid fractions, Ju-1, Ju-2, Ju-3, and Ju-2 had the highest contents. This indicated that the main components of polysaccharides in *Z. jujube* cv. Lingwuchangzao were acid fractions. The results from GC-MS showed that *Z. jujube* cv. Lingwuchangzao were composed of arabinose, rhamnose, ribose, fucose, xylose, mannose, galactose, glucose, glucuronic acid and galacturonic acid, but monosaccharide contents were different among different fractions. Arabinose, ribose, galactose, glucuronic acid and galacturonic acid were the main components, and the content of xylose was the lowest. Both Ju-0 and Ju-1 were mainly composed by arabinose, ribose, galactose, while Ju-2 and Ju-3 exist obvious differences between four areas. According to the comparison of the total contents of monosaccharides, the content of arabinose in polysaccharides from Lingwu reached the highest, accounting for 28.6% of the total contents of monosaccharides, but other areas only accounted for 13%–18.9%. Meanwhile, glucuronic acid reached 21%–26.5% in polysaccharides from other three areas, but it was only 2.6% in polysaccharides from Lingwu. This indicates that the key difference in monosaccharide composition of polysaccharides from different areas lies in the content of arabinose and glucuronic acid. The advantages of polysaccharides in *Z. jujube* cv. Lingwuchangzao from Lingwu mainly are high content of arabinose and low content of glucuronic acid, which is likely to be one of key factors of the difference in fruit quality. This study will provide basis and scientific support for further of development and utilization of the fruits of *Z. jujube* cv. Lingwuchangzao.

**Key words:** *Ziziphus jujube* cv. Lingwuchangzao, polysaccharides, extraction, purification, monosaccharide compositions

灵武长枣 (*Ziziphus jujube* cv. Lingwuchangzao), 属鼠李科枣属植物, 为宁夏回族自治区特有的优质鲜食枣品种, 已有 800 多年的栽种历史, 其果实以个大、色红、风味酸甜适中、营养丰富而驰名 (喻菊芳等, 2004)。灵武长枣不仅是滋补佳品, 也是传统中药, 具有补中益气, 养血安神的功效 (苟茜等, 2014)。枣多糖是灵武长枣中具有重要生物功能的有效成分, 具有抗氧化、抗肿瘤、抗疲劳、提高机体免疫力等功能 (姜晓燕等, 2009; 颜小捷等, 2012; Wang et al, 2010; 丁玉松等, 2010), 而多糖糖链的一级结构与其活性密切相关, 一级结构的研究主要体现在组成多糖的单糖种类及各单糖的组成比例。灵武长枣果实所积累糖的含量、种类及比率的不同是果实品质差异的重要因素, 果实多糖的单糖成分不仅决定着果实甜度和风味, 而且是其他品质成分和风味物质合成的基础原料, 对果实品质起关键性作用 (Teixeira et al, 2005; 章英才等, 2014)。因此, 弄清多糖的单糖组成对控制多糖质量标准及研究枣多糖活性也具有重要意义。

目前, 灵武长枣以灵武市为主栽区, 种植面积达 0.9 万  $\text{hm}^2$ , 中宁、青铜峡、银川等周边地区也有栽种, 但其外观、品质因产地、环境条件不同而呈现一定差异。随着营养价值、药用价值逐渐被人们认识, 市场需求逐年加大, 出现了长枣果实品质参差不齐, 灵武长枣果实风味变淡, 口感变差, 已严重危

及到灵武长枣的产业发展 (张晓波, 2014)。这很可能与各个产地具有品质差异的果实相继涌入市场有关。因此, 明确灵武地区长枣品质的产地优势, 以及不同产地间品质差异的关键显得尤为重要, 从而为控制提高其多糖质量标准, 调整优化种植结构提供技术支撑。近年来, 灵武长枣在栽培管理 (万仲武等, 2013)、品种选育 (喻菊芳等, 2008)、生理生化 (魏天军等, 2008) 等方面已有研究, 但其多糖的研究目前仅限于多糖的提取、含量测定及变化规律 (杨军等, 2011) 等方面, 而有关灵武长枣多糖的组成、不同产地长枣主要有效成分比较方面尚缺乏系统研究。

本研究选择宁夏灵武及其周边 3 个主要枣产区 (中宁、青铜峡、银川) 的灵武长枣果实作为材料, 采用水提醇沉法提取粗多糖, 经 DEAE-52 纤维素柱、HW-55S 凝胶柱分离与纯化, 用 GC-MS 法对于纯化后的精多糖进行单糖组成和含量方面的分析比较, 旨在为宁夏不同地区灵武长枣多糖的开发利用及产业发展提供科学依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料

以宁夏灵武、中宁、青铜峡、银川的成熟期的“普通型”灵武长枣果实为供试材料, 经 45  $^{\circ}\text{C}$  烘干

至恒重,用粉碎机完全粉碎后过筛备用。

## 1.2 仪器与试剂

DEAE-52 纤维素柱( $\Phi$  2.6 cm  $\times$  40 cm)(上海琪特仪器有限公司)、HW 55-S 凝胶柱( $\Phi$  1.6 cm  $\times$  50 cm)(上海琪特仪器有限公司)、SBS-Z100 数控点滴自动部份收集器(上海沪西分析仪器厂有限公司)、YZ1515X 恒流泵(保定兰格恒流泵有限公司)、722N 可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)、QP2010 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津)。

DEAE-52 纤维素填料(Whatman)、TOYOPEARL HW-55S 凝胶树脂填料(日本 TOSOH)。标准单糖:葡萄糖(99.5%)、阿拉伯糖、果糖、半乳糖、甘露糖(均>99%)购自北京拜尔迪公司;核糖(99.6%),岩藻糖、葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸(>99%)购自国家标准物质网;鼠李糖、木糖(均>98%)购自北京化学试剂公司。六甲基二硅胺烷、三甲基氯硅烷为色谱纯,其余试剂均为分析纯。本研究所用水均为超纯水。

## 1.3 方法

**1.3.1 灵武长枣粗多糖的提取** 参照何进等(1995)的方法,略有改动。具体步骤:精确称取 15 g 枣粉置于滤纸筒,放于加入 100 mL 石油醚的索氏提取器中,80  $^{\circ}$ C 回流脱脂 8 h;过滤后的残渣置于 80%乙醇的普通回流装置中 85  $^{\circ}$ C 回流 2 次,每次 75 mL,每次 2 h,脱去小分子糖;过滤后的残渣再用沸水提取 3 次,50 mL 每次, $t_1 = 1.5$  h, $t_2 = 1$  h, $t_3 = 1$  h,离心后合并上清液经 40  $^{\circ}$ C 真空浓缩约为 40 mL;浓缩液与 1/4 体积的 Sevag 试剂混合,震荡混合,静置,分出氯仿层,除去蛋白质,此步骤重复多次;除蛋白后的浓缩液加入 4 倍体积无水乙醇进行醇沉,使多糖浓度达到 80%,置于 4  $^{\circ}$ C 冰箱静置过夜,滤纸过滤沉淀后的滤渣依次用 50 mL 95%的乙醇、无水乙醇、丙酮、乙醚洗涤,最后在 50  $^{\circ}$ C 鼓风恒温箱里干燥得到粗多糖。

**1.3.2 灵武长枣多糖的分级纯化** DEAE-Cellulose ( $\text{OH}^-$ ) 色谱柱分级:取粗多糖 60 mg 溶于超纯水,配成浓度为 6 mg  $\cdot$  mL $^{-1}$  的多糖溶液,过滤后,加样至已装好的 DEAE-52 纤维素柱(有效柱长 35 cm),梯度洗脱法洗脱各级分,洗脱液分别为超纯水、0.1 mol  $\cdot$  L $^{-1}$ 、0.2 mol  $\cdot$  L $^{-1}$ 、0.3 mol  $\cdot$  L $^{-1}$  NaCl,流速 1 mL  $\cdot$  L $^{-1}$ ,自动部分收集器自动收集洗脱液,5 mL 每管,每管 5 min,硫酸-苯酚法跟踪检测,490 nm 下

检测吸光度,以洗脱管数为横坐标,吸光值为纵坐标,作 DEAE-Cellulose ( $\text{OH}^-$ ) 色谱柱洗脱曲线。分别合并各主峰收集管液,采用旋转蒸发仪 45  $^{\circ}$ C 真空浓缩,超纯水下流水透析 48 h,静置透析 24 h(选择截留相对分子质量为 3 500 透析袋),每 4 h 更换一次超纯水,收集透析袋内的多糖溶液,真空浓缩,冷冻干燥,得到各多糖级分。

**TOYOPEARL HW-55S 色谱柱纯化:**将上述冷冻干燥的各多糖级分分别溶于 2 mL 超纯水中。加样至 HW-55S 色谱柱(有效柱长 42 cm),0.2 mol  $\cdot$  L $^{-1}$  NaCl 洗脱,流速为 0.5 mol  $\cdot$  min $^{-1}$ ,4 mL 每管,硫酸-苯酚法检测,以洗脱管数为横坐标,吸光值为纵坐标,作洗脱曲线。收集、透析、浓缩,冷冻干燥,得各精制多糖。

**1.3.3 灵武长枣果实精制多糖的组成分析** 在参照林勤保等(2009)的方法基础上,进行了实验条件摸索和改进。

**1.3.3.1 果实精制多糖的水解** 精确称取果实精制多糖 4 mg 于反应釜中,加入 0.4 mL 2 mol  $\cdot$  L $^{-1}$  的三氟乙酸(TFA),置于烘箱内 110  $^{\circ}$ C 水解 3 h,冷却至室温,放入真空干燥箱中 70  $^{\circ}$ C 减压干燥。

**1.3.3.2 果实精制多糖的衍生** 将水解干燥后的灵武长枣果实精制多糖加入 0.4 mL 吡啶,迅速加入 0.08 mL 三甲基氯硅烷和 0.16 mL 六甲基二硅胺烷,注意操作要迅速,防止空气中水分的进入。振荡待其充分溶解后,于 50  $^{\circ}$ C 恒温干燥箱中反应 40 min,冷却至室温,用 0.45  $\mu$ m 微孔滤膜过滤后,滤液 3 000 r  $\cdot$  min $^{-1}$  离心 10 min,取上清液稀释 1.5 倍后进行气相色谱-质谱联用测定。

**1.3.3.3 GC-MS 检测条件** 气相色谱条件:色谱柱为 DB-5MS(3 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m),进样口温度 250  $^{\circ}$ C,接口温度 250  $^{\circ}$ C,载气为氦气,柱压 73.0 kPa,柱流量 1.00 mL  $\cdot$  min $^{-1}$ ,分流比 50 : 1,程序升温从 100  $^{\circ}$ C 保持 2 min,以 10  $^{\circ}$ C  $\cdot$  min $^{-1}$  升至 260  $^{\circ}$ C,保留 10 min;进样量为 0.1  $\mu$ L。质谱条件:离子源温度 200  $^{\circ}$ C,M/Z 范围为 35~800。

**1.3.3.4 标准曲线的制作** 取各标准单糖,衍生后进行 GC-MS 测定,方法同 1.3.3.2,1.3.3.3。

**1.3.3.5 果实精制多糖中单糖组成的定性与定量** 通过 NIST 谱库及各标准单糖标品的比对,根据峰面积采用外标法进行定量分析,根据各单糖的回归方

表 1 标准单糖的回归方程  
Table 1 Regression equations of monosaccharides

标准单糖 Monosaccharide	保留时间 Retention time (min)	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient ( $R^2$ )
阿拉伯糖 Ara	11.979	$Y = -1.144 \times 10^7 + 1.535 \times 10^7 X$	0.999 9
鼠李糖 Rha	12.117	$Y = -3.959 \times 10^6 + 7.276 \times 10^6 X$	0.999 9
核糖 Rib	12.552	$Y = -2.077 \times 10^6 + 2.722 \times 10^7 X$	0.999 4
岩藻糖 Fuc	12.737	$Y = -3.901 \times 10^6 + 4.587 \times 10^7 X$	0.999 9
木糖 Xyl	13.202	$Y = -4.039 \times 10^5 + 8.629 \times 10^6 X$	0.999 6
甘露糖 Man	14.24	$Y = -4.246 \times 10^5 + 6.583 \times 10^6 X$	0.999 7
半乳糖 Gal	14.844	$Y = -7.807 \times 10^6 + 1.347 \times 10^7 X$	0.999 8
葡萄糖 Glc	15.235	$Y = -2.492 \times 10^6 + 1.202 \times 10^7 X$	0.999 6
半乳糖醛酸 GalA	15.944	$Y = -1.881 \times 10^6 + 6.904 \times 10^6 X$	0.999 4
葡萄糖醛酸 GlcA	16.581	$Y = -5.508 \times 10^6 + 7.782 \times 10^6 X$	0.999 5

注: X. 质量浓度( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ); Y. 峰面积。

Note: X. Mass concentration ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ); Y. Peak area.

程计算出多糖中单糖的含量,保证定性、定量分析的准确性。

外标法定量计算公式:  $W = C \times V$

式中,  $W$  为单糖质量,  $C$  为带入标准曲线求得  
的单糖浓度,  $V$  为稀释后体积

## 2 结果与分析

### 2.1 多糖的提取结果

经过上述方法提取的干燥粗多糖,灵武、银川、中宁、青铜峡地区的粗多糖得率分别为 1.795%, 0.635%, 0.618%, 0.596%; 多糖含量分别为 63%, 49.14%, 47.15%, 40.46%。

### 2.2 分级纯化结果

灵武长枣果实粗多糖分别经 DEAE-纤维素柱层析后,分离得 1 个中性组分级分 Ju-0 和 3 个酸性组分 Ju-1、Ju-2、Ju-3。经多糖含量计算发现,多糖含量均因组分不同而差异较大,在不同地区果实精制多糖中酸性多糖含量均高于中性多糖含量,尤其是 Ju-2 含量丰富。将各组分分别经 HW-55 凝胶柱纯化后,得到单一对称的洗脱峰,说明 HW 柱对多糖纯化效果理想。经分离纯化后得灵武、银川、中宁、青铜峡精制多糖得率分别为 0.193%, 0.131%,

0.136%, 0.129%, 灵武地区精制多糖得率最高。

### 2.3 GC-MS 分析结果

各单糖标准品经衍生后,在检测条件下测得各标品衍生物的总离子流图,如图 1 所示。

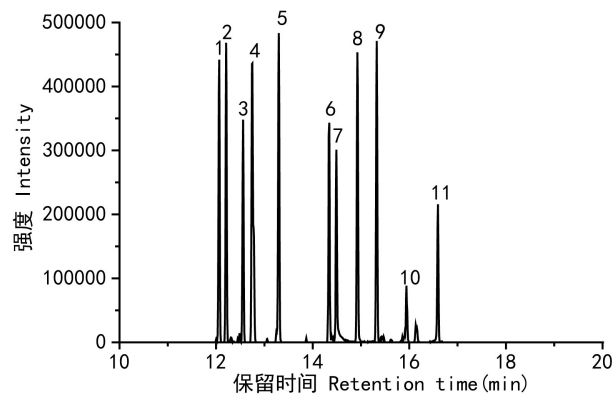


图 1 混合标准单糖的总离子流图

1-11. 依次为阿拉伯糖、鼠李糖、核糖、岩藻糖、木糖、甘露糖、果糖、半乳糖、葡萄糖、葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸。  
Fig. 1 TIC map of standard monosaccharide 1-11. Arabinose, rhamnose, ribose, fucose, xylose, mannose, fructose, galactose, glucose, glucuronic acid and galacturonic acid.

根据 GC-MS 得出的总离子流图,经分析计算得出,不同地区各组分单糖组成及其含量如表 2 所示。

表 2 各地区长枣果实多糖的单糖组成与含量

Table 2 Monnosaccharide compositions and contents of fruits in different areas

产地名称 Area		单糖组成与含量 Composition and content (mg)										
		阿拉伯糖 Ara	鼠李糖 Rha	核糖 Rib	岩藻糖 Fuc	木糖 Xyl	甘露糖 Man	果糖 Fru	半乳糖 Gal	葡萄糖 Glu	半乳糖 醛酸 GalA	葡萄糖 醛酸 GlcA
灵武 Lingwu	Ju-0	0.049 5	0.032 3	0.039 2	0.007 7	0	0.005	0	0.035 2	0.014	0	0
	Ju-1	0.065 5	0.042 2	0.065	0.010 4	0.003 9	0.007	0	0.063 6	0.016 8	0.014 2	0.021 2
	Ju-2	0.048 9	0	0.011 2	0	0	0.006 5	0	0.037 5	0.013 6	0	0
	Ju-3	0.072 4	0.068 1	0.017 4	0.037 1	0	0	0	0	0.020 5	0	0
银川 Yinchuan	Ju-0	0.177 6	0.114 1	0.127 4	0.019 6	0	0	0	0.117 4	0.043 8	0	0
	Ju-1	0.072 8	0	0.012 6	0.008 9	0	0	0	0.058 5	0.023 6	0	0
	Ju-2	0.103 1	0.087 2	0.114 7	0.037 1	0.007	0.008 1	0	0	0.024	0.443 5	0.562 5
	Ju-3	0.091 3	0.091 1	0.023 3	0.041 2	0	0	0	0.080 7	0.029 8	0.067 9	0.123 4
中宁 Zhongning	Ju-0	0.163 8	0.072 4	0.156 5	0.013 6	0	0	0	0.09	0.029 1	0	0
	Ju-1	0.186 4	0.087 6	0.198	0.020 4	0	0.016 9	0	0.223 3	0.030 3	0.035 7	0.071 8
	Ju-2	0.116 5	0.126 7	0.082 8	0.041 9	0.008 4	0.017 6	0	0.092 2	0	0.128 5	0.337 1
	Ju-3	0.107 5	0.100 9	0.049 7	0.047 4	0	0.010 3	0	0.091	0.030 1	0.137 2	0.225 6
青铜峡 Qingtongxia	Ju-0	0.170 5	0	0.054 1	0.002 5	0	0	0	0.116 2	0.041 2	0	0
	Ju-1	0.163 6	0.084 3	0.247 8	0.019	0.008	0.014 7	0	0.165 4	0.064 1	0.671	0.018 9
	Ju-2	0.103 6	0.143 3	0.092 3	0.051 3	0.005 6	0.014 7	0	0.179	0	0.211 8	0.731 7
	Ju-3	0.099 7	0.128 7	0.024 5	0.070 5	0	0.105 2	0	0.084 9	0.027 9	0	0.340 4

由表 2 可知,总体上,各地区灵武长枣多糖均含有阿拉伯糖、鼠李糖、核糖、岩藻糖、木糖、甘露糖、半乳糖、葡萄糖、葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸这 10 种单糖,不含果糖,主要以阿拉伯糖、鼠李糖、核糖、半乳糖、糖醛酸为主,木糖含量最低。针对不同组分: Ju-0 中,均不含木糖,均以阿拉伯糖>核糖>半乳糖为主。Ju-1 中,也以阿拉伯糖、核糖、半乳糖为主。Ju-2 中,差别较大,灵武地区以阿拉伯糖>半乳糖为主;银川以葡萄糖醛酸>半乳糖醛酸>核糖>阿拉伯糖为主;中宁以半乳糖醛酸>鼠李糖>阿拉伯糖为主;青铜峡以葡萄糖醛酸>半乳糖醛酸>半乳糖>鼠李糖>阿拉伯糖为主。Ju-3 中,灵武以阿拉伯糖>鼠李糖为主,银川以葡萄糖醛酸>阿拉伯糖>鼠李糖为主;中宁以葡萄糖醛酸>半乳糖醛酸>阿拉伯糖>鼠李糖;青铜峡以葡萄糖醛酸>鼠李糖为主。

从各组分单糖总量来看,所有中性组分 Ju-0 均

是阿拉伯糖含量最高。灵武地区酸性组分均阿拉伯糖含量最高,其含有的葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸的含量明显小于其他三个地区,且仅在 Ju-1 组分出现;银川、中宁、青铜峡地区:在含有葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸的酸性组分中,均是葡萄糖醛酸含量最高;在不含有葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸的酸性组分中,仍是阿拉伯糖含量最高。从各地区单糖总量来看,灵武以阿拉伯糖含量最高,达到总单糖含量的 28.6%,其余地区为 13%~18.9%;中宁、青铜峡、银川地区为葡萄糖醛酸含量最高,达到 21%~26.5%,而灵武仅占 2.6%;其余多糖在不同地区间含量基本接近,木糖含量最低,仅占 0.26%~0.47%。

灵武:单糖组成以阿拉伯糖>鼠李糖>半乳糖>核糖。银川:以葡萄糖醛酸>半乳糖醛酸>阿拉伯糖>鼠李糖>半乳糖。中宁:以葡萄糖醛酸>阿拉伯糖>半乳糖>核糖>鼠李糖>半乳糖醛酸。青铜峡:以葡

葡萄糖醛酸>半乳糖醛酸>半乳糖>阿拉伯糖>核糖>鼠李糖。

### 3 讨论与结论

本研究用热水浸提法提取不同地区多糖,发现灵武地区粗多糖得率和含量为最高,分别为1.795%、63%,看来灵武长枣多糖的得率与含量关系密切;采用 DEAE-52 纤维素层析柱对不同地区粗多糖进行分离纯化,均得到 1 种中性多糖和 3 种酸性多糖,表明灵武长枣多糖的主要形式为酸性多糖,各地区均以酸性组分 2 得率最高;柳杨(2011)的研究结果表明灵武长枣各多糖组分分子量最大为  $1.60 \times 10^5$ ,最小为  $7.61 \times 10^4$ ,采用适用分离多糖分子量范围为  $1\ 000 \sim 2 \times 10^5$  的 HW-55S 填料,得到的洗脱峰为对称的单一峰,效果较好。本研究用 GC-MS 分析单糖组成发现,总体上,各地区灵武长枣多糖均含有 10 种单糖,包括 5 种六碳糖(鼠李糖、岩藻糖、甘露糖、半乳糖、葡萄糖),3 种五碳糖(阿拉伯糖、木糖、核糖),2 种糖醛酸(葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸),主要组成为阿拉伯糖、鼠李糖、核糖、半乳糖、糖醛酸。四个地区的多糖组分差异主要在于 Ju-2 和 Ju-3。从各地区单糖总量来看,灵武以阿拉伯糖含量最高,达到总单糖含量的 28.6%,其余地区为 13%~18.9%,而阿拉伯糖是纤维、半纤维的合成单位,这可能与灵武地区长枣中较高的粗纤维含量有关(苟茜等,2014)说明灵武地区生长的灵武长枣比其他地区枣果实更适合作为膳食纤维的来源。中宁、青铜峡、银川地区为葡萄糖醛酸含量最高,达到 21%~26.5%,而灵武仅占 2.6%,说明不同产地长枣多糖的组成单糖的差异主要在于阿拉伯糖和葡萄糖醛酸含量的高低,灵武地区灵武长枣多糖的优势主要在于含量较高的阿拉伯糖和较低的葡萄糖醛酸,这可能是影响品质差异与活性的关键因素之一,希望在以后的研究中能明确影响阿拉伯糖、葡萄糖醛酸积累的关键因素,进而调控品质差异。王东营(2013)研究了滩枣多糖,发现滩枣多糖由阿拉伯糖、半乳糖、鼠李糖、葡萄糖、甘露糖、木糖、核糖、岩藻糖、葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸 10 单糖组成,且阿拉伯糖含量最高,与本实验研究结果基本接近,但林勤保等(1998)用 HPLC 测得大枣中性多糖由 L-

阿拉伯糖、D-葡萄糖和 D-半乳糖组成,酸性多糖由 L-阿拉伯糖、L-鼠李糖、D-甘露糖、D-半乳糖和 D-半乳糖醛酸组成,石浩等(2015)发现糖枣中木糖醇、葡萄糖、半乳糖所含比例较高,赵智慧等(2010)发现金丝小枣主要成分为半乳糖醛酸,这与本研究结果有差异,这可能与枣种类不同、产地不同、多糖提取方法不同,成分分析手段不同等有关。

一般多糖组成分析的方法主要有高效液相色谱(HPLC)和气相色谱(GC)及气相色谱—质谱联用(GC-MS)、液相色谱—质谱联用(HPLC-MS)法。HPLC、GC 是较常用的分析方法,但无法完成未知组分的定性,只能根据标准品一一对照,GC-MS 综合了气相色谱灵敏度高、分析速度快和质谱鉴别能力强的优点,可同时完成待测组分的分离和鉴定,特别适用于多组分混合物未知组分的定性和定量分析,且灵敏度很高(张艳华,2013),HPLC-MS 目前在植物多糖分析上应用较少,实验条件及设备尚不成熟。而本研究中灵武长枣多糖的单糖组分未知,因此选用 GC-MS 法定性及定量,但多糖为大分子物质,不能直接挥发,因而须将多糖降解为结构单糖,并且将其衍生成易挥发,对热稳定的衍生物(叶林等,2010)。因此,本研究应用三氟乙酸水解多糖,甲基硅烷化衍生物后进行 GC-MS 分析多糖中单糖组成。该衍生化法操作简单、反应迅速,所得衍生物挥发性好,但是较易产生异构峰,给定性定量带来困难。本研究中以标准单糖衍生物的出峰时间和样品单糖衍生物的出峰时间相对照,并结合 NIST 谱库对照进行定性定量分析,使结果更加准确。本研究为枣多糖组成 GC-MS 分析提供了快速、有效的检测条件与手段。

本研究首次阐明该种植物单糖组成情况,灵武长枣以阿拉伯糖和葡萄糖醛酸含量最为丰富,而阿拉伯糖,作为低热量糖,具有抑制蔗糖吸收作用,能抑制因蔗糖摄入而导致的血糖升高、抑制肥胖,预防治疗与血糖升高有关的疾病(秦海敏等,2006);葡萄糖醛酸能与肝脏中有毒物质结合,起解毒作用(Sherlock,1962),说明灵武长枣具有作为功能产品开发与加工的潜力。本研究比较了在宁夏不同地区间果实多糖差异,造成多糖组成与品质差异的原因,可能与土壤、水分等生长环境因素有关,因宁夏地区间土壤差异较大,呈现较大的不均衡性(王吉

智,1990)。这将在以后的研究中继续探讨,不同地区灵武长枣多糖的比较,可为灵武长枣的品质评价、开发利用及产业发展提供一定参考。

## 参考文献:

DING YS, WANG Z, MA RL, et al, 2010. Anti-fatigue effect and mechanism of polysaccharides from *Eleagnus angustifolius* L. [J]. Food Sci, 31(11):255-257. [丁玉松, 王忠, 马儒林, 等, 2010. 沙枣多糖抗疲劳作用及其机制的研究 [J]. 食品科学, 2010, 31(11):255-257.]

GOU Q, WANG M, JI XL, et al, 2014. Dietary and nutritional properties of Lingwu long jujube at various stages of maturation [J]. Mod Agric Sci Technol, (11):98-104. [苟茜, 王敏, 冀晓龙, 等, 2014. 不同成熟度灵武长枣食用及营养品质研究 [J]. 现代食品科技, (11):98-104.]

HE J, ZHANG SH, 1995. Study on *Lycium barbarum* and its polysaccharides [J]. Food Sci, 16(2):14-21. [何进, 张声华, 1995. 枸杞及枸杞多糖研究 [J]. 食品科学, 16(2):14-21.]

JIANG XY, HU YF, CUI HY, 2009. Study on extraction technology by enzymatic and antioxidation of Lingwu chang date polysaccharide. [J]. Food Ind, (6):31-33. [姜晓燕, 胡云峰, 崔翰元, 2009. 酶法提取灵武长枣多糖及抗氧化作用的研究 [J]. 食品工业, (6):31-33.]

LIN QB, GAO DX, YU SJ, et al, 1998. Study on monosaccharide composition of polysaccharide from Chinese dates by HPLC [J]. J Henan Univ Technol, (3):57-60. [林勤保, 高大维, 于淑娟, 等, 1998. 大枣多糖的单糖组成的高效液相色谱法研究 [J]. 郑州粮食学院学报, (3):57-60.]

LIN QB, JIANG MF, YANG C, 2009. GC-MS determination of monosaccharide composition of from fruits of Chinese jujube (*Zizyphus jujuba* Mill var. *muzao*) [J]. Food Sci, 30(16):210-212. [林勤保, 蒋梅峰, 杨春, 2009. 气相色谱-质谱联用法测定大枣低聚糖的单糖组成 [J]. 食品科学, 30(16):210-212.]

LIU Y, 2011. The research of extraction and isolation of Lingwu long jujube polysaccharide [D]. Yinchuan: Ningxia University. [柳杨. 灵武长枣中多糖的提取分离技术研究 [D]. 银川:宁夏大学.]

NI LJ, WANG YY, HE WY, et al, 2014. Monosaccharide composition, activity and their correlation analysis in eight polysaccharides [J]. J Tianjin Univ (Sci Technol Ed), 47(4):326-330. [倪力军, 王媛媛, 何婉瑛, 等, 2014. 8 种多糖的单糖组成、活性及其相关性分析 [J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 47(4):326-330.]

QIN HM, YU ZY, RONG RB, 2006. Advances in L-Arabinose research [J]. Chem Bioeng, 23(2):50-52. [秦海敏, 喻宗

沉, 容如滨, 2006. L-阿拉伯糖研究进展 [J]. 化学与生物工程, 23(2):50-52.]

SHI H, WANG RC, PANG L, et al, 2015. Analysis of the monosaccharide composition of polysaccharides from "Tangzao" jujube fruits, a local cultivar in Hunan, China [J]. Food Sci, 36(6):169-172. [石浩, 王仁才, 庞立, 等, 2015. 糖枣多糖的单糖组成分析 [J]. 食品科学, 36(6):169-172.]

SHERLOCK S, QIAN BY, 1980. Diseases of the liver and biliary system [M]//Shanghai: Shanghai Scientific Technical Publishers:11-12. [休洛克, 1980. 肝胆系统疾病 [M]//钱本余, 译, 上海:上海科学技术出版社:11-12.]

TEIXEIRA RT, KNORPP C, GLIMELIUS K, 2005. Modified sucrose, starch, and ATP levels in two alloplasmic male-sterile lines of *B. napus* [J]. J Exp Bot, 56(414):1245-1253.

WANG DY, 2013. The study on monosaccharide composition and pharmacological efficacy of *Zizyphus jujube* Mill cv. shanbeitanzao [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University:45-50. [王东营, 2013. 陕北滩枣多糖的单糖组成分析及其药理功效研究 [D]. 西安:陕西师范大学:45-50.]

WANG D, ZHAO Y, JIAO Y, et al, 2012. Antioxidative and hepatoprotective effects of the polysaccharides from *Zizyphus jujube* cv. Shanbeitanzao [J]. Carbohydr Res, 88(4):1453-1459.

WANG JZ, 1990. Ningxia soils [M]. Yinchuan: Ningxia People's Publishing House. [王吉智, 1990. 宁夏土壤 [M]. 银川:宁夏人民出版社.]

WAN ZW, RUI CC, ZHANG ZY, 2013. Study on relationship between phenological period and air temperature, soil temperature of *Zizyphus jujube* cv. Lingwuchangzao [J]. Nor Hortic, (15):47-50. [万仲武, 芮长春, 张治业, 2013. 灵武长枣物候期与气温和地温的关系研究 [J]. 北方园艺, (15):47-50.]

WEI TJ, DOU YP, 2008. Physio-biochemical changes in Jujube fruits (*Zizyphus jujuba* Mill cv. Lingwuchangzao) at mature stage [J]. Chin Agric Bull, 24(4):18-22. [魏天军, 窦云萍, 2008. 灵武长枣果实发育成熟期生理生化变化 [J]. 中国农学通报, 24(4):18-22.]

YANG J, ZHANG YC, SU WD, et al, 2011. Isolation and assaying of polysaccharide in *Zizyphus jujube* Mill cv. Lingwuchangzao [J]. N Hortic, (14):35-37. [杨军, 章英才, 苏伟东, 等, 2011. 灵武长枣多糖含量测定的研究 [J]. 北方园艺, (14):35-37.]

YAN XJ, LU FL, CHEN HY, et al, 2012. Studies on isolation, purification, structural identification and its antitumor activity of polysaccharides from *Momordica grosvenori* swingle's root [J]. Guihaia, 32(1):138-142. [颜小捷, 卢凤来, 陈换莹,

- 等, 2012. 罗汉果根多糖的分离纯化、结构鉴定及抗肿瘤活性研究 [J]. 广西植物, 32(1):138-142.]
- YE L, ZHANG H, 2010. Application of mass spectrometry and chromatography and mass spectrometry in hyphenation to structural analysis of polysaccharides [J]. PTCA (Part B: Chem Anal)
- YU JF, ZHU LC, WEI WD, et al, 2004. Textual research of Ningxia (lingwu) Long Jujube [J]. Ningxia Agric Sci-Technol, (5):31-32. [喻菊芳, 朱连成, 魏卫东, 等, 2004. 宁夏(灵武)长枣考证 [J]. 宁夏农林科技, (5):31-32.]
- YU JF, WEI TJ, CHEN WJ, et al, 2008. The investigation of germplasm resources and study on breed selection of *Zizyphus jujube* cv. Lingwuchangzao [J]. Chin Fruits, (1):56-57. [喻菊芳, 魏天军, 陈卫军, 等, 2008. 灵武长枣种质资源调查和品种选优研究 [J]. 中国果树, (1):56-57.]
- ZHANG XB, SU WD, ZHANG YC, 2014. Research progress on *Zizyphus jujube* Mill cv. 'lingwuchangzao' [J]. Nor Hortic, (22):200-203. [张晓波, 苏伟东, 章英才, 2014. 灵武长枣研究进展[J]. (22):200-203.]
- ZHANG YC, CHENG YP, JING HX, 2014. Relation between sugar accumulation and sucrose-metabolizing enzymes in fruit of 'Lingwuchangzao' (*Zizyphus jujuba* Mill.) [J]. J Fruit Sci, 31(2):250-257. [章英才, 陈亚萍, 景红霞, 2014. '灵武长枣'果实糖积累与蔗糖代谢相关酶的关系 [J]. 果树学报, 31(2):250-257.]
- ZHANG YH, 2013. Hyphenated technology of gas chromatography [J]. Chin J Spectr Lab, 30(6). [张艳华, 2013.气相色谱的联用技术 [J]. 光谱实验室, 30(6).]
- ZHAO ZH, LIU MJ, TU PF, 2010. Study of properties of crude water soluble polysaccharides from *Zizyphus jujuba* Mill. "Jinsixiaozao" [J]. J Agric Univ Hebei, 33(5):58-61. [赵智慧, 刘孟军, 屠鹏飞, 2010. 金丝小枣水溶性粗多糖性质研究 [J]. 河北农业大学学报, 33(5):58-61.]