

沙棘属植物的化学研究

I. 青海省的沙棘类型及其果实中的抗坏血酸

杨海荣 王生新 苏锡晓

(中国科学院西北高原生物研究所)

沙棘 (*Hippophae rhamnoides* L.) 又名鼠李沙棘, 分布在欧洲和亚洲, 我国主要产于西北、华北、西南和东北的部分地区, 是我国重要的资源植物。由于地理起源和生境条件的不同, 生长在不同地区的天然沙棘植物, 形成了许多在形态特征和化学组成上有一定差异的亚种和类型 (Rousi, 1971; Трофимов, 1976), 同时苏联学者经过多年的研究, 培育出了许多适合当地生态条件, 具有特定应用价值的优良沙棘品种 (Букиштынов, 1977), 因此, 目前所说的沙棘是包括为数众多的不同亚种和类型沙棘植物的总称。

从本世纪 20 年代开始, 对沙棘的研究已有 60 年的历史, 随着沙棘新用途的不断发现和沙棘加工工业的发展, 人们的注意力自然地转移到对沙棘各个亚种和类型之间主要有用化学组成的比较研究, 以苏联学者为首在这方面已经进行了大量的研究工作 (Rousi 等, 1982; Кабулова 等, 1985; Коваль 等, 1983; Пенгегова 1983), 有效地促进了沙棘研究的深入发展。我国从东北到西南广阔的沙棘分布地带, 地理气候条件差别悬殊, 因而也有许多不同的天然沙棘亚种和类型, 对这些亚种和类型的比较研究是合理开发利用我国沙棘资源的基础, 对于推动我国沙棘研究的发展, 对于我国沙棘优良品种的人工选育和人工栽培以及提高沙棘产品的应用价值无疑是有决定性意义的。

在地处青藏高原的青海省境内, 有着非常丰富的沙棘¹⁾资源, 是我国主要的沙棘产区之一。近 3 年来, 我们在全省各主要沙棘分布区进行了调查, 从各种不同的沙棘群落发现了 7 个不同的沙棘类型。为了客观地比较研究沙棘果实中主要化学成分的积聚规律, 为了便于研究和叙述, 将这些类型加以划分, 并分别进行研究。根据其果实的颜色、大小、形状和生长地区, 分为普通沙棘, 小果沙棘, 黄果沙棘, 橙红沙棘, 红果沙棘, 脐孔沙棘和祁连沙棘²⁾。由于青藏高原特殊的地理环境和气候条件的影响, 各个类型的沙棘果实中一些化学成分的含量较低海拔地区为高, 如大通县和化隆县生长在 3000 米以上的沙棘果实含抗坏血酸高达 1900 毫克/100 克以上。

沙棘果实含有多种维生素类成分, 如抗坏血酸 (维生素 C), 胡萝卜素类 (维生素 A

本文 1987 年 6 月 30 日收到。

1) 根据 Rousi 的分类方法 (1971), 青海的沙棘应为沙棘的一个亚种——中国沙棘 (*H. rhamnoides* L. ssp. *sinensis* Rousi)。

2) 各类型标本存中国科学院西北高原生物研究所。

表 1 青海省沙棘的主要类型及其果实的物理和化学性质

Table 1 The main types of *Hippophae rhamnoides* in Qinghai province and the physical and chemical properties of their fruits.

特 征 Properties	类 型 Types	普通沙棘 General	小果沙棘 Small fruit	黄果沙棘 Yellow fruit	橙红沙棘 Orange-red fruit	红果沙棘 Red fruit	脐孔沙棘 Navel-hole	祁连沙棘 Qilian
分布地区 Regions of distribution	全 省 The whole province	海西, 黄南, 西宁 Haixi, Huangnan, Xining	海西, 黄南, 海东 Haixi, Huangnan, Haidong	海西, 黄南, 海东 Haixi, Huangnan, Haidong	海西, 黄南, 海东 Haixi, Huangnan, Haidong	都兰县 Dulan county	祁连县 Qilian county	
果实成熟期 Ripe period of fruits	8 月底至 9 月初 The end of Aug. —early in Sep.	9 月初至 9 月中 Early in Sep. —the middle of Sep.	9 月初至 9 月中 Early in Sep. —the middle of Sep.	9 月初至 9 月中 Early in Sep. —the middle of Sep.	9 月中 The middle of Sep.	9 月初 Early in Sep.	9 月初至 9 月中 Early in Sep. —the middle of Sep.	
颜 色 Fruit colours	橘 黄 Orange	橘 黄 Orange	亮 黄 Light yellow	橙 红 Tangerine	深 红 Crimson	鲜 黄 Bright yellow	棕 绿 Brownish green	
果实形状 Shapes of fruits	球形, 有光泽 Spherical, lustrous	球形, 果皮坚韧, 表面粗糙 Spherical, peel tough, rind rough	球形, 有光泽 Spherical, lustrous	球形, 具小尖头 Spherical, navel pointed	球形, 有光泽 Spherical, lustrous	扁球形, 果脐部有 小孔, 有光泽 Oblate, navel with a hole, lustrous	椭球形, 有光泽 Spheroidal, lustrous	
100 颗果实重量 Weights of 100 fruits (g)	9.9—18.6 (13.0)	6.1—9.5 (7.6)	13.0—18.2 (15.9)	6.9—9.3 (7.8)	11.1—15.1 (13.4)	18.7	9.4—17.9 (13.6)	

鲜果水分含量(%) Moisture capacity of fruits (%)	73.1—81.6 (76.0)	67.1—77.9 (70.9)	75.2—79.7 (77.2)	71.4—73.3 (72.4)	72.6—76.2 (74.9)	77.8 (78.8)	77.7—79.8 (78.8)
果汁密度(克/毫升) Density of fruit juice (g/ml)	1.0549—1.0946 (1.0752)	1.0620—1.1008 (1.0800)	1.0486—1.1105 (1.0714)	1.0608—1.1242 (1.0815)	1.0593—1.0785 (1.0691)	1.0467	1.0305—1.0320 (1.0313)
果汁中可溶性固形 物含量(%) Content of soluble components in fruit juice (%)	15.3—25.3 (20.8)	18.2—29.1 (22.9)	14.6—22.7 (19.1)	18.6—29.1 (23.5)	16.2—22.9 (20.4)	16.3	11.0—13.5 (12.3)
果汁中有机酸含量 (以苹果酸计%) Content of organic acids (as malic acid, %)	6.44—9.75 (7.87)	5.43—10.28 (7.90)	5.60—9.39 (7.63)	5.64—8.64 (6.79)	6.15—9.83 (7.47)	7.02	6.80—7.05 (6.93)
果汁中抗坏血酸含量 (毫克/100克) Content of ascorbic acid in juice (mg %)	949.9—1846.6 (1342.2)	885.2—1829.9 (1218.0)	726.5—1907.2 (1213.4)	1097.9—1821.4 (1433.9)	614.8—1388.5 (941.1)	1005.2	785.7—827.2 (806.4)
样 品 数 No. of samples	18	10	12	5	7	1	2

注: 括号内的数为平均数。

Note: The number in brackets is an average.

原),维生素B族,维生素E、F、K、P等(Абуталыбов等,1978;Асланов等,1982;Жмырко,1978),其中尤以抗坏血酸引起了国内外研究者的极大兴趣,因为大量的研究证明,抗坏血酸在动物体(包括人体)内具有广泛而重要的生理学功能。沙棘果实的果皮、果肉、果汁等组织均含有抗坏血酸,据测定绝大部分存在于果汁中,因此,以果汁中的抗坏血酸作为衡量沙棘果实中抗坏血酸含量的指标。本文主要研究不同类型的沙棘果实中抗坏血酸的分布规律,但为了区分不同的沙棘类型,比较各类型之间的异同,表1同时列出7个沙棘类型果实的形态特征,部分物理化学指数和某些化学成分的含量及含量变化范围。各个样品采集地点的地理和气候条件差异很大,因而影响沙棘果实物理和化学性质的因素比较复杂,为了较客观的对比观察上述7个类型,我们尽可能齐全地采集了全省各个类型的样品,在完全相同的条件下进行各相应数据的测定。结果表明,对于不同的类型,各相应测定值,虽然有些没有明显的界线,但仍可反映出它们之间的差别。如果粒大小,以脐孔沙棘果最大,小果沙棘果最小,其排列顺序:脐孔沙棘果>黄果沙棘>祁连沙棘>红果沙棘>普通沙棘>橙红沙棘>小果沙棘;鲜果水分含量递减的顺序:祁连沙棘>黄果沙棘≈脐孔沙棘>普通沙棘>红果沙棘>橙红沙棘>小果沙棘;果汁密度:小果沙棘≈橙红沙棘>普通沙棘>黄果沙棘≈红果沙棘>脐孔沙棘>祁连沙棘;果汁中可溶性固形物:橙红沙棘≈小果沙棘>普通沙棘≈红果沙棘>黄果沙棘>脐孔沙棘>祁连沙棘;果汁中有机酸含量:橙红沙棘和祁连沙棘较低,其他均较高。

果汁中抗坏血酸含量,若以平均值比较(表1),则递减次序应为:橙红沙棘>普通沙棘>小果沙棘>黄果沙棘>脐孔沙棘>红果沙棘>祁连沙棘。由于样品采集地点不同,各类型的测定值之间难以划分界限,但同一生长地点,各类型之间却有明显的差别(表2),如格尔木哈曲采集的样品,各个类型的果实中抗坏血酸含量依下列顺序递减:橙红沙棘>普通沙棘>小果沙棘>红果沙棘;文都林场:普通沙棘>黄果沙棘>红果沙棘;平安县石灰窑:普通沙棘>小果沙棘>黄果沙棘;西宁市西山湾:橙红沙棘>普通沙棘>小果沙棘;祁连县东草沟:普通沙棘>黄果沙棘>祁连沙棘。在相同的地理和气候条件下,不同类型的沙棘果实中抗坏血酸的含量,似乎有这样的规律:橙红沙棘果实中含量最高,其次是普通沙棘,小果沙棘,黄果沙棘,脐孔沙棘和红果沙棘,含量最低的是祁连沙棘。但这尚不能做为定论,因为我们只测定了1986年的样品,不同年份是否有差别,尚待进一步研究,同时上述规律还有个别例外,如德令哈的红果沙棘含抗坏血酸高于黄果沙棘,民和县的小果沙棘高于普通沙棘。

实 验 部 分

(1) 样品:鲜果样品于1986年8月30日至10月16日采自青海省各沙棘产区。先取带果小枝,将饱满果粒小心剪下,防止果粒破损造成鲜果污染,取约50克装入塑料袋密封并放入低温冰柜冻结。

(2) 沙棘果实中抗坏血酸的定量测定方法:取10克鲜果或冻结果粒,除去果柄等杂质,置干燥烧杯内捣烂,双层纱布挤压过滤,立即取混浊原汁2毫升于烘至恒重的称量瓶中,加盖密封,精确称重(称准到0.0001克),用蒸馏水定量移入100毫升容量瓶,加蒸馏水至刻度,充分摇匀后通过快速滤纸滤入干燥锥形瓶,弃去10毫升初滤液。多数样品其

表 2 不同产地, 不同类型沙棘果实中抗坏血酸的含量 (毫克/100 克)

采样地点 Localities of specimens	采样时间 Sampling date in 1986	海拔(米) Altitude (m)	普通沙棘 General	小果沙棘 Small fruit	黄果沙棘 Yellow fruit	橙红沙棘 Orange- red fruit	红果 沙棘 Red fruit	脐孔 沙棘 Navel- hole	祁连 沙棘 Qilian
贵德县 Guide county	8月30日 30 Aug.	2170	1277.6						
日月山 Riyue mountain	9月12日 12 Sep.	2980	1399.8						
都兰县 Dulan county	9月13日 13 Sep.	2150		929.3		1205.8	714.1		
香日德 Xiangride	9月14日 14 Sep.	3050		1087.1		588.0		1005.2	
诺木洪 Nomhon	9月16日 16 Sep.	2660			770.3		614.8		
格尔木市 Golmud city	9月18日 18 Sep.	2730	960.8	855.2		1097.9	783.0		
德令哈 Delingha	9月21日 21 Sep.	2780	949.9		726.5		897.1		
乌兰县 Ulan county	9月21日 21 Sep.	2950			759.1				
湟中县 Huangzhong county	9月24日 24 Sep.		1270.0		1048.8				
平安县 Pingan county	10月5日 5 Oct.	2820			1230.9				
化隆县昂思多 Angsaiduo Hualong	10月5日 5 Oct.	2760				1821.4			
尖扎县 Jainca county	10月5日 5 Oct.	2000		1829.9		1516.0			
泽库县 Zeku county	10月6日 6 Oct.	2700	1353.9		1191.1		1118.5		
同仁县 Tongren county	10月6日 6 Oct.	2320		1343.5					
文都林场 Wendu fo- restry centre	10月6日 6 Oct.	2860	1846.6		1394.0		1388.5		
化隆县 Hualong county	10月7日 7 Oct.	3000			1907.2				
化隆县谢家滩 Xiejiantan, Hualong	10月7日 7 Oct.	2640	1370.1		1074.0		880.0		
民和县 Minhe county	10月8日 8 Oct.	1930	1038.6	1127.4					
民和县苗圃 Minhe's nursery	10月8日 8 Oct.	1750		1494.2					

表 2(续)

采样地点 Localities of specimens	采样时间 Sampling date in 1986	海拔(米) Altitude (m)	普通沙棘 General	小果沙棘 Small fruit	黄果沙棘 Yellow fruit	橙红沙棘 Orange- red fruit	红果 沙棘 Red fruit	脐孔 沙棘 Navel- hole	祁连 沙棘 Qilian
乐都县 Ledu county	10月8日 8 Oct.	1880				1444.2			
平安县石灰窑 Shihuiyao, Pingan	10月9日 9 Oct.	2670	1233.3	1199.2	1147.5				
大通县 Datong county	10月11日 11 Oct.	3120	1645.9		1574.1				
青石嘴 Qinshizui	10月11日 11 Oct.	2900	1432.0		1211.6				
祁连县 Qilian county	10月12日 12 Oct.	2880	1764.1		1738.4				806.5
门源县 Menyuan county	10月13日 13 Oct.	2740	1592.4						
塔龙滩 Talongtan	10月13日 13 Oct.	2660	1116.3						
仙米桥 Xianmi bridge	10月13日 13 Oct.	2560	1325.8						
互助县 Huzhu county	10月13日 13 Oct.	2390	1350.9				1071.7		
北门峡 Beimenxia	10月13日 13 Oct.	2880		1244.4					
西宁市 Xining city	10月16日 16 Oct.	2290	1231.5	1069.4		1517.8			

滤液为无色透明,个别呈淡黄色或微混浊。用10毫升移液管平行取2份滤液于锥形瓶中,加入2毫升2%盐酸酸化,再加1毫升1%克碘化钾溶液和2毫升1%克可溶性淀粉溶液,混合均匀后以0.0010N¹⁾碘酸钾溶液滴定至稳定的淡蓝色出现。以蒸馏水为对照组。果汁中抗坏血酸含量(毫克/100克果汁)按下式计算:

$$A = \frac{0.088 \times (V - V_0) \times 1000}{W}$$

式中: A——抗坏血酸含量(毫克/100克)

V——滴定样液时所耗0.0010N碘酸钾标准溶液的体积(毫升)

V₀——滴定空白时所耗0.0010N碘酸钾标准溶液的体积(毫升)

0.088——1毫升0.0010N碘酸钾标准溶液相当于抗坏血酸的量(毫克)

采用上述方法测定沙棘果实中的抗坏血酸时,样品用蒸馏水稀释后应立即取样滴定,尤其加碘化钾溶液后不宜放置过久,否则分析结果偏低。

为验证碘酸钾滴定法(Пентегова, 1983)对测定沙棘果实中抗坏血酸的可靠性,部

1) $N \Delta (1 \text{mol/L}) \times \text{离子价数}$

分样品同时又用《美国分析化学家协会的正式分析方法》中介绍的2,6-二氯醌酚滴定法(Horwitz, 1975)进行了测定(表3)。从表3列数据可以看出,这2种分析方法所测结果基本吻合。碘酸钾滴定法和2,6-二氯醌酚滴定法相比较,前者具有操作简便,滴定溶液较稳定和终点易于辨别等优点。

表3 沙棘果实中抗坏血酸定量测定方法的比较

Table 3 The comparison between the two methods of quantitative determination of ascorbic acid in sea-buckthorn fruits.

样品号 Sample No.	采样地点 Locality of specimens	碘酸钾滴定法 (毫克/100克) KIO method (mg/100g)	2,6-二氯醌酚滴定法 (毫克/100克) 2,6-dichloroindophenol method (mg/100g)	相对相差(%) Relative difference (%)
1	西宁市 Xining city	1277.6	1280.1	0.2
2	青海湟源县 Huangyuan, Qinghai	359.2	353.5	1.6
3	青海湟源县 Huangyuan, Qinghai	573.5	575.5	0.3
4	青海民和县 Minhe, Qinghai	916.2	904.3	1.3
5	青海民和县 Minhe, Qinghai	1086.4	1082.5	0.4
6	青海大通县 Datong Qinghai	1296.6	1295.8	0.1
7	辽宁建平县 Jianping, Liaoning	509.8	511.1	0.3
8	宁夏六盘山 Liupan mountain, Ningsha	1263.8	1267.0	0.3

注: 1. 青海省的部分样品经过升温处理, 故测定值较低。

2. 个别样品, 两种方法测定结果相差较大, 经验证系偶然误差所致。

Note: 1. A part of the samples from Qinghai were treated under rising temperature, and therefore they contained less ascorbic acid.

2. It was verified that the accidental errors caused the deviations between the results determined with two methods.

参 考 文 献

- Horwitz W., 1975, Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists' Twelfth Edition, published by the Association of Official Analytical Chemists
- Rousi A., 1971, The genus Hippophae L. a taxonomic study, *Ann. Bot. Fennici* 8; 177—227
- Rousi A., Karunen P. and Hakala, I., 1982, Chemical variation in Eurasian populations of Hippophae rhamnoides revealed by two-dimensional thin-layer chromatography, *Ann. Bot. Fennici* 19, 219—224
- Абуталыбов М. Г., Асланов С. М., Новрузов Э. Н., 1978, Химический состав зрелых плодов облепихи, произрастающей в Азербайджане, *растит. ресурсы*, Т. 14 Вып. 2, 220—223.
- Асланов С. М., 1982, Химический состав плодов облепихи крушиновидной, выращиваемой на Апшероне, *растит. ресурсы*, Т. 18 Вып. 1, 73—75.
- Букштынов А. Д., 1977, *Вестник сельскохозяйственной науки*, Вып. 4, 59—67.

- Жмырко Т. Г., Гициенова Э. И., умаров А. у., 1978, Витамины масел плодов *Hippophae rhamnoides*, *Химия природных соединений*, (3), 313—317.
- Кабулова Ф. Д., Кабулов А. Д., Икрамов М. И., 1985, Химический состав плодов зарафшанской популяции облепихи крушиновидной (*Hippophae rhamnoides* L.), *Узбекский биологический журнал*, (5), 33—35.
- Коваль Т. В., 1983, Облепиха крушиновидная, Издательство Илим. 36—40.
- Пентегова В. А., 1983, Биология, химия и Фармакология облепихи, Издательство «Наука», 10—16, 24—36, 59—61
- Трофимов Т. Т., 1976, Облепихи в культуре, Издательство «МГУ».

CHEMICAL STUDIES ON PLANTS OF *HIPPOPHAE* L.

I. The Main Types of *Hippophae Rhamnoides* Growing in Qinghai Province and The Contribution of Ascorbic Acid in Their Fruits

Yang Hairong Wang Shengxin Su Xixiao
(Northwest Plateau Institute of Biology, Academia Sinica)

The plants of *Hippophae rhamnoides* (sea-buckthorn) as a important natural resources are spread over a vast area in China. Owing to the distinct geographical conditions, *Hippophae rhamnoides* has formed many types and seven of them have been found at various localities in Qinghai province. According to the shapes, colours, dimensions of fruits and distribution regions, they are temporarily designated by the names of General Sea-buckthorn, Small Fruit Sea-buckthorn, Yellow Fruit Sea-buckthorn, Orange-red Fruit Sea-buckthorn, Red Fruit Sea-buckthorn, Navel-hole Sea-buckthorn and Qilian Sea-buckthorn respectively.

The types of sea-buckthorn plants are different not only in morphological characteristics but also in chemical components. The differences among the types in the main components of fruits have been reported in the present paper.

Ascorbic acid is the important nutriment in the fruits of sea-buckthorn plants. Under the effects of harsh climate and geographical features the fruits taken from Qinghai-Tibet Plateau area are more rich in ascorbic acid in comparison with low altitude regions. The contribution regularity of ascorbic acid in fruits of each types collected from identical localities has been established. The maximum contents of ascorbic acid occurs in fruits from Orange-red Fruit Sea-buckthorn and the lowest in fruits of Qilian Sea-buckthorn.

摘 文 考 卷

Horwitz W., 1975, Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Twelfth Edition, published by the Association of Official Analytical Chemists.

Roud A., 1971, The genus *Hippophae* L.: a taxonomic study, Ann. Bot. Fennic 8: 177—227.

Roud A., Karunen P. and Hakala, I., 1985, Chemical variation in Eurasian populations of *Hippophae rhamnoides* revealed by two-dimensional thin-layer chromatography, Ann. Bot. Fennic 19: 219—224.

Абдуллин М. Т., Асанов С. М., Нурбаев С. Н., 1978, Химический состав семян плодов облепихи, произрастающей в Азербайджане, растит. ресурсы, Т. 14 Вып. 2: 520—523.

Асанов С. М., 1982, Химический состав плодов облепихи крушиновидной, выращиваемой на Алтае, растит. ресурсы, Т. 18 Вып. 1: 73—75.

Викитин А. Д., 1977, Ветник сарскокозьярской науки, Вып. 4: 59—67.