

# 宁夏陕西野生苦味枸杞调查及其化学成分分析

袁海静<sup>1</sup>, 袁汉民<sup>2</sup>, 彭 健<sup>3</sup>, 印 敏<sup>3</sup>, 陈 雨<sup>3</sup>, 赵兴增<sup>3</sup>, 刘兰英<sup>1</sup>,  
何进尚<sup>4</sup>, 董立国<sup>5</sup>, 张维军<sup>4</sup>, 王相云<sup>3</sup>, 王 毅<sup>6</sup>, 刘 杨<sup>7</sup>

(<sup>1</sup> 宁夏农林科学院国家枸杞工程技术中心, 银川 750002; <sup>2</sup> 宁夏农林科学院, 银川 750002; <sup>3</sup> 江苏省中国科学院植物研究所 / 江苏省植物资源研究与利用重点实验室, 南京 210014; <sup>4</sup> 宁夏农林科学院农作物研究所, 银川 750002; <sup>5</sup> 宁夏农林科学院荒漠化治理研究所, 银川 750002; <sup>6</sup> 宁夏中宁县消化专科医院, 中宁 755100; <sup>7</sup> 陕西省岐山县党校, 岐山 722400)

**摘要:** 为了探索宁夏及陕西省野生枸杞种质资源的系统发育、遗传进化、成熟鲜果苦味、甜味演变规律, 以及野生苦味枸杞苦味物质, 系统调查、SLAF 测序技术、超高效液相色谱-四极杆飞行时间高分辨质谱联用仪、紫外线波长鉴定法等方法被应用于本研究。结果发现, 从陕西省岐山县、扶风县到宁夏南部山区、引黄灌区、贺兰山东麓, 野生枸杞成熟鲜果出现了由全苦、半苦、甜后苦(或甜后麻苦)、甜、甜后稍苦、全苦的大致变化趋势。聚类分析结果表明, 宁夏及陕西 40 份野生枸杞资源可以划分为 5 大类, 类群 I、类群 II、类群 III、类群 IV 均为野生苦味枸杞在分子水平的不同类型, 类群 V 为众多的从苦味到甜味的过渡类型野生种质, 显示出了野生苦味枸杞的遗传多样性; 栽培甜枸杞宁杞 7 号、宁夏海原县野生苦枸杞、宁夏西吉县野生苦枸杞、陕西省岐山县野生苦枸杞 4 种枸杞成熟鲜果样品在液质总离子流图的 30~50min 区域中, 宁杞 7 号缺少 3 种野生苦味枸杞共同具有的波谱区段, 经化学成分解析, 其主要为甾体生物碱类, 即澳洲茄碱和 5, 6-二氢澳洲茄碱。据此, 野生苦味枸杞的苦味成分可能与甾体生物碱类成分如澳洲茄碱、5, 6-二氢澳洲茄碱密切相关。本研究结果为深入研究、利用野生苦味枸杞种质资源, 培育医药专用枸杞品种提供了理论基础。

**关键词:** 野生苦味枸杞; 化学成分; UPLC-Q/TOF-MS; 遗传进化树; 澳洲茄碱

## Survey of Wild Bitter Wolfberry Germplasm in Ningxia Autonomous Region and Shaanxi Province, China and Analysis of the Chemical Constituents

YUAN Hai-jing<sup>1</sup>, YUAN Han-min<sup>2</sup>, PENG Jian<sup>3</sup>, YIN Min<sup>3</sup>, CHEN Yu<sup>3</sup>, ZHAO Xing-zeng<sup>3</sup>, LIU Lan-ying<sup>1</sup>,  
HE Jin-shang<sup>4</sup>, DONG Li-guo<sup>5</sup>, ZHANG Wei-jun<sup>4</sup>, WANG Xiang-yun<sup>3</sup>, WANG Yi<sup>6</sup>, LIU Yang<sup>7</sup>

(<sup>1</sup>State Wolfberry Engineering Technique Center, Ningxia Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Yinchuan 750002;  
<sup>2</sup>Ningxia Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Yinchuan 750002; <sup>3</sup>Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences/Jiangsu Key Laboratory for the Research and Utilization of Plant Resources, Nanjing 210014;  
<sup>4</sup>Crop Research Institute, Ningxia Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Yinchuan 750002; <sup>5</sup>Institute of Desertification Control, Ningxia Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Yinchuan 750002; <sup>6</sup>Ningxia Zhongning County Digestive Specialist Hospita, Zhongning 755100; <sup>7</sup>Qishan County Party School of Shaanxi Province, Qishan 722400)

**Abstract:** In order to disclose the phylogeny and genetic diversity of wild wolfberry germplasm resources in

收稿日期: 2021-10-12 修回日期: 2022-01-20 网络出版日期: 2022-06-23

URL: <https://doi.org/10.13430/j.cnki.jpgr.20220620002>

第一作者从事作物遗传资源、育种、枸杞生物技术、分子标记研究, E-mail: haijingyuan@hotmail.com

通信作者: 袁汉民, 从事作物遗传资源、育种研究, E-mail: hanminyuan886@aliyun.com

陈雨, 从事植物天然药物化学研究, E-mail: chenyu@cnbj.net

**基金项目:** 国家科技部科技基础性工作专项(2011FY110200); 宁夏农林科学院科技创新先导资金项目(NKYJ-04010043, NKYJ-1211100011, NKYZZ-J-19-08); 宁夏回族自治区重点研发计划项目(2021BEF03001)

**Fundation Projects:** Special Project for Basic Work of Science and Technology, Ministry of Science and Technology, P.R.C.(2011FY110200); Pilot Fund Projects for Scientific and Technological Innovation of Ningxia Academy of Agricultural and Forestry Sciences(NKYJ-04010043, NKYJ-1211100011, NKYZZ-J-19-08); Key R & D Projects of Ningxia Hui Autonomous Region(2021BEF03001)

Ningxia and Shaanxi province, as well as the mechanism on taste of mature fresh fruits (i.e., bitter and sweet), the substances of wild bitter *Lycium*, several methods including systematic investigation, SLAF sequencing technology, ultra-high performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight high-resolution mass spectrometry (uplc-q / TOF-MS) and ultraviolet wavelength identification were used in this study. The results showed that from Qishan county and Fufeng county in Shaanxi province to the mountainous area in Southern Ningxia, the Yellow River Ningxia Basin and the eastern foot of Helan, the mature fresh fruits showed a general trend from bitter to half bitter, bitter after sweet (or hemp bitter after sweet), sweet, slightly bitter after sweet and whole bitter then. The phylogenetic tree analysis revealed five groups, consisting of group I, group II, group III and group IV that were different types of wild bitter wolfberry. Group V was a large number of wild germplasm with a mixture of germplasm showing bitter to sweet taste. There is a genetic diversity in the wild bitter wolfberry collection. By analyzing the liquid total ion flow diagram from the four samples (Ningxia sweet wolfberry cultivar Ningqi 7, Haiyuan wild bitter wolfberry, Xiji wild bitter wolfberry and Shaanxi Qishan wild bitter wolfberry), we observed an absent signal in the 30-50 min region in Ningqi 7 if compared to other samples. These chemical components mainly were steroidal alkaloids, namely Solanine, and 5, 6-dihydrosolanine, which might be causal agents resulting in bitter taste in wild bitter wolfberry. Collectively, these results of this study provided a theoretical basis for in-depth study and utilization of wild bitter wolfberry germplasm and new cultivar breeding for medicine.

**Key words:** bitter taste wild wolfberry; chemical compounds; UPLC-Q/TOF-MS; genetic evolutionary tree; solasonine

关于枸杞的化学成分的研究文献较多<sup>[1-5]</sup>。然而到目前为止, 无论从古代中草药书籍<sup>[6-8]</sup>, 还是现代中医药文献<sup>[9-13]</sup>中几乎检索不到关于苦味枸杞的苦味素的研究文献。袁海静等<sup>[14]</sup>在宁夏野外多处发现苦味枸杞, 其红果味苦而润嗓, 颇似西洋参味。以宁杞 7 号作对照, 对野生苦味枸杞的主要化学成分初步检测, 结果表明, 栽培品种宁杞 7 号的总糖含量最高, 为 6.960 g/100 g, 西吉县震湖乡苦味枸杞为 4.960 g/100 g, 海原县西安乡苦味枸杞为 5.260 g/100 g, 对照分别比两份野生苦味枸杞高 40.3%、32.3%。然而, 西吉县野生苦味枸杞、海原县野生苦味枸杞多糖含量却分别比宁杞 7 号高 54.5%、74.2%; 甜菜碱含量分别比宁杞 7 号高 30%、26.7%。同时还对野生苦味枸杞的植物学性状观察、常规杂交试验、PCR-SSR 分子标记检测、超高效液相色谱-高分辨质谱 [UPLC-MS (HRMS)] 等方面进行研究<sup>[15]</sup>, 初步判定, 苦味物质疑似为具有二氢槲皮素结构的黄酮类化合物。本研究在调查宁夏、陕西野生苦、甜味枸杞种质资源分布、研究其系统发育、遗传进化的基础上, 对野生枸杞苦味物质及其他化学成分进行了深入探索。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

宁夏西吉震湖紫色苦味枸杞、宁夏海原园河野生苦味枸杞、陕西岐山青化野生苦味枸杞, 宁夏栽培甜枸杞宁杞 7 号为对照, 以及宁夏境内和陕西省岐山县与扶风县其他野生枸杞种质资源, 其中包括 1 份原产于墨西哥索诺拉州, 在宁夏银川市繁殖的半苦味野生枸杞, 共计 41 份 (表 1)。

### 1.2 资源收集及口味鉴别

采用系统调查方法, 在宁夏 3 个生态类型区: 宁夏引黄灌区、宁夏中部干旱带、宁夏南部山区, 宁夏境内三条黄河一级支流: 清水河、红柳沟、苦水河的中、下游区域, 陕西省岐山县、扶风县采集, GPS 定位、拍照野生枸杞种质资源。鉴于目前尚无快速检测苦味的仪器, 由 3~5 名科研人员组成调查组, 共同品尝、判定成熟鲜果的苦与甜味。将海原县西安镇园河村野生苦味枸杞成熟鲜果苦味度定为 10 度、宁杞 7 号成熟鲜果苦味度定为 0 度, 参照二者的苦与甜的程度, 依次定出 11 个级别, 观察野生枸杞种质资源植物学性状。根据调查中采集到的野生枸杞的 GPS 定位, 各个采集地点的野生枸杞鲜果的苦与甜味等信息, 以不同颜色符号表示野生枸杞全苦味、半苦味、甜后稍苦、甜味枸杞, 做出野生苦

味、甜味枸杞种质资源分布图。

### 1.3 鲜叶 SLAF 测序

采集野生枸杞鲜叶样品,基于 Illumina HiSeq 测序技术平台,采用双端特异性位点扩增片段测序 (SLAF, Specific-Locus Amplified Fragment Sequencing) 方法,构建 SLAF 文库进行建库测序,设计合适的扩增引物,并获得测序数据,进行野生枸杞系统发育、分子水平进化树分析。平均每个样品获得 20 万个标签,测序平均深度 Small InDel  $\geq 10 \times$ , 保证 Q30 达到 80%。

测序工作由北京百迈客生物科技有限公司 (BIOMARKER TECHNOLOGIES) 完成。

### 1.4 苦味化学成分的 UPLC-Q/TOF-MS 分析

采集宁夏银川栽培甜枸杞宁杞 7 号、宁夏海原野生苦枸杞、宁夏西吉野生苦枸杞、陕西岐山野生苦枸杞成熟鲜果果实,再加液氮冷冻后置真空冷冻干燥器干燥,研成细粉,分别称取 200 mg 至 2.0 mL 离心管;加甲醇 1.5 mL,超声 10 min 提取 3 次,每次提取后离心 (10000 r/min, 1.5 min),取上清液,合并上清液,氮气吹干,加 0.5 mL 甲醇溶解,经 0.45  $\mu\text{m}$  有机微孔滤膜过滤,制成每 mL 含 0.4 g 干样的待测样品。编号分别为: L-1、L-2、L-3、L-4,每个样品设 3 组生物学重复。

将待测样品用超高效液相色谱-四极杆飞行时间高分辨质谱联用仪 (UPLC-Q/TOF-MS) 检测。液相色谱条件: C18 色谱柱,色谱柱: Poroshell 120 EC-C<sub>18</sub> column (1.8  $\mu\text{m}$ , 4.6 mm  $\times$  100 mm); 流动相: A 相为 0.1% 甲酸水溶液, B 相为甲醇;洗脱梯度: 0 min 5% B, 60 min 100% B, 70 min 100% B; 流速: 0.5 mL/min; 进样量: 5  $\mu\text{L}$ ; 柱温: 35  $^{\circ}\text{C}$ ; DAD 检测波长: 370、280、254、230、210 nm。质谱条件: 电喷雾离子源 (ESI), 正离子模式 (100~3200  $m/z$ ), 雾化器压力 50 psi, 干燥气流速 10 mL/min, 干燥气温度 350  $^{\circ}\text{C}$ , 毛细管电压 4000 V, Fragmentor 电压 170 V, MS/MS 碰撞能量 30 V。利用 Agilent MassHunter Qualitative Analysis 软件,进行积分与比较。

## 2 结果与分析

### 2.1 宁夏及陕西岐山县、扶风县野生苦、甜味枸杞分布调查

由表 1 可知,宁夏野生枸杞主要以红枸杞为主,野生黑枸杞很少。在西吉县震湖乡、彭阳县红河乡采集到了苦味紫枸杞。在陕西省岐山县、扶风县平原及山坡地带采集到 5 份野生枸杞鲜果为红色、全

苦味,1 份绿色苦味枸杞。宁、陕两省野生枸杞主要分布在海拔 640~2000 m、年均降雨量 650.8~200 mm、年均气温 8.8~13.2  $^{\circ}\text{C}$  [16-17]。陕西枸杞分布在海拔较低的地方。宁夏野生枸杞却分布在海拔 1000 m 以上的野外。陕西省岐山县和扶风县的野生枸杞种质资源的成熟鲜果为全苦味,宁夏野生枸杞成熟鲜果全苦味、半苦味、甜后稍苦、甜味的种质资源均有分布 (图 1~7),而且苦味、甜味等野生枸杞种质资源在一定区域内还有交错分布现象。陕西岐山县、扶风县位于秦岭以南,生态环境与宁夏差别较大,但均有野生苦味枸杞种质资源,这说明苦味枸杞的苦味性状受目前生态环境差别的影响很小,其苦味、半苦味、甜后稍苦及甜味的差别主要取决于本身的遗传物质。在宁夏境内的固原市西吉县、彭阳县、中卫市海原县野生枸杞是以全苦味和半苦味为主、偶尔有甜味植株的分布区域,吴忠市同心县、盐池县是以半苦味、甜后稍苦味为主的分布区域,中卫市中宁县、吴忠市利通区、石嘴山市惠农区、宁夏境内的三条一级黄河支流清水河、红柳沟河、苦水河的中、下游流域地区以甜后微苦味、甜味为主的分布区域,而贺兰山东麓则为全苦味野生枸杞的分布区域。由图 1 可以看出,从陕西省岐山县、扶风县到宁夏南部山区、引黄灌区、银北、贺兰山东麓,野生枸杞成熟鲜果大致出现由全苦 $\rightarrow$ 半苦 $\rightarrow$ 甜后苦 (或麻苦) $\rightarrow$ 甜 $\rightarrow$ 甜后稍苦 $\rightarrow$ 全苦的一系列变化过程。野生枸杞鲜果变甜的采样点纬度大致在 37.6 $^{\circ}\text{N}$ 、105.5~106.3 $^{\circ}\text{E}$ 、海拔 1098~1202 m 地域。

### 2.2 野生枸杞植物学性状表现

宁、陕野生枸杞在原生境生长的植株多以半匍匐型为主,也有直立型和匍匐型 (图 2~7)。由于多年野生,没有人工修剪,野生枸杞没有形成一定形状的树冠,果枝较长,果枝上着果较栽培枸杞稀而小。野生枸杞一年集中开花、结果成熟两次,宁夏、陕西野生枸杞浆果成熟盛期分别为 9 月下旬、11 月上旬。从浆果颜色来看,有红、黄、紫、黑、绿等颜色。从成熟浆果性状来看,果皮较栽培枸杞厚些,果实形状有圆形、椭圆形、卵形、长圆柱形等,顶端短尖或平。叶片呈条状、或呈芭蕉叶状,叶柄较长。果枝少刺,刺较长。有的野生枸杞,如野生紫枸杞等株型直立,几乎没有刺,这些性状有利于人工采摘。从收集到的野生枸杞的种子来看,绝大多数比栽培枸杞大,有的种子从浆果中挤出,氧化后很快表面呈褐色。一般全苦、半苦味野生枸杞种子较大,甜味野生枸杞种子较小。



表 1 宁夏及陕西 40 份野生枸杞种质资源分子进化聚类表

Table 1 Molecular evolutionary clustering table of 40 wild wolfberry germplasm samples from Ningxia and Shaanxi

类群 Group	编号 No.	原产地 / 名称 Origin / name	采集日期 Collection date	纬度 Latitude	经度 Longitude	海拔 (m) Altitude	甜 / 苦 Sweet/ Bitter	苦味级别 Bitterness level
I	6	西吉县吉强镇沙葱洼野红	20140826	36.010033	105.6806	2004.0	半苦	7
	10	彭阳县白阳镇中庄村小岔队	20190923	106.706450	35.2162371	1671.4	苦	10
	11	彭阳县任山河	20190726	106.400013	35.87551	1722.0	苦	10
II	36	固原原州区隆张公路田堡村	20200607	35.803978	106.108002	2085.0	苦	10
	39	隆德隆张公路好水加油站野红苦 1	20200607	35.659096	106.105139	2049.0	苦	10
III	2	西吉县震湖路东野红 2	20190922	35.845728	105.464094	1834.3	苦	10
	4	西吉县将台堡牟荣村压山梁张家湾	20100922	35.828154	105.857413	1868.8	苦	10
	7	海原县西安镇园河村野红 1	20141027	36.592083	105.453017	1752.0	苦	10
	9	彭阳县红河乡窖子湾村野红	20190923	106.687455	35.751615	1601.2	苦	10
	31	陕西岐山县青化镇焦六村付家组野红	20191107	34.465278	107.813333	701.2	苦	10
	32	陕西周原博物馆东野红枸杞	20191107	34.482222	107.866111	674.2	苦	10
	34	陕西岐山县凤鸣镇祝家巷野红枸杞	20191107	34.483611	107.599167	730.0	苦	10
	35	陕西岐山蒲村镇镇塬山村西山(北山)野红	20191107	34.512681	107.740034	891.3	苦	10
	37	彭阳中庄全苦枸杞	20180911	35.93371	106.71843	1600.0	苦	10
	27	石嘴山惠农区王泉沟正觉寺野红	20191016	39.144700	106.547883	1253.4	苦咸	8
IV	38	贺兰山岩画全苦枸杞	20170817	38.73285	106.01454	1414.0	苦	10
V	1	西吉县震湖路东野红 1	20190922	35.845685	105.464094	1834.6	半苦	7
	3	西吉震湖路东野紫 1	20190922	35.845675	105.464094	1834.6	苦	10
	5	西吉县田坪乡黄岔村野红枸杞	20130916	35.996723	105.369873	18628.0	甜	0
	8	西吉震湖路东野紫 2	20190922	35.845675	105.464094	1834.6	苦	10
	12	吴忠市金银滩苦水河花寺 6 队	20191010	37.92913	106.2796	1098.0	甜后稍苦	3
	13	盐池县城老城墙 1	20191010	37.784788	107.412507	1335.0	甜后稍苦	3
	15	盐池县城郊 3	20191010	37.784409	107.413655	1340.0	甜后稍苦	3
	16	盐池县哈巴湖边	20191102	37.70792	107.04986	1455.7	苦	10
	17	盐池哈巴湖大明墩	20191102	37.72408	107.07330	1481.0	苦	10
	18	清水河下游中宁山河桥北野红 1	20191012	37.465169	105.540553	1200.0	甜	0
	19	清水河下游中宁山河桥北野红 2	20191012	37.468733	105.540596	1201.0	甜	0
	20	清水河下游中宁山河桥北野红 3(早熟)	20191012	37.468813	105.540140	1198.0	甜	0
	21	清水河下游中宁山河桥北野黑 3-1	20191012	37.468813	105.540140	1198.0	甜后稍稍苦	1
	22	清水河下游中宁山河桥野红 4	20191012	37.466297	105.542147	1205.0	甜	0
	23	清水河中宁山河桥南轿子山林场野红 5	20191012	37.458787	105.566555	1213.0	甜后麻苦	2
	24	清水河同心王团高崖乡野红	20191012	36.83136	106.009417	1355.0	甜后稍苦	3
	25	中宁鸣沙红柳沟野红 1	20191017	37.568175	105.878643	1147.5	甜后稍稍苦	1
	26	中宁鸣沙红柳沟野红 2	20191017	37.572389	105.874826	1167.4	甜后稍稍苦	1
	28	石嘴山惠农燕子墩燕窝村燕西公路野红 1	20191016	39.081416	106.619654	1091.7	甜后苦	3
	29	墨西哥野生枸杞(宁夏银川繁殖)	20160427	38.5147	106.235779	1056.0	半苦	7
	30	石嘴山惠农燕子墩燕窝村燕西公路野红 3	20191016	39.076610	106.623173	1092.5	甜后稍苦	3
	15	盐池县城郊 3	20191010	37.784409	107.413655	1340.0	甜后稍苦	3
	33	陕西岐山县青化镇孙家村委会野绿	20191107	34.432011	107.535617	637.5	苦	10
	40	隆德隆张公路好水加油站野红苦 2	20200607	35.659066	106.105803	2036.0	苦	10



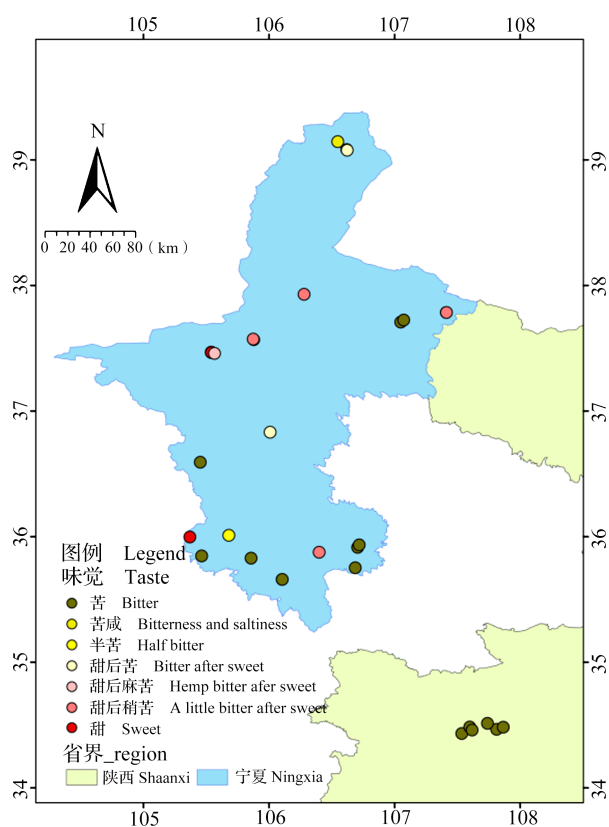


图 1 宁夏及陕西省岐山县、扶风县野生苦味、甜味枸杞分布图

Fig.1 Distribution map of wild bitter and sweet *Lycium* in Ningxia region, Qishan and Fufeng counties of Shaanxi province



图 3 宝鸡市岐山县野生苦枸杞  
Fig.3 Wild bitter *Lycium* in Qishan county, Baoji city



图 4 中卫市中宁县清水河野生甜枸杞  
Fig.4 Wild sweet *Lycium* in Qing shui he, Zhongning county, Zhongwei city



图 2 固原市西吉县野生苦味紫枸杞  
Fig.2 Wild bitter purple *Lycium* in Xiji county, Guyuan city



图 5 石嘴山惠农区野生苦咸味枸杞  
Fig.5 Wild bitter *Lycium* in Huinong district, Shizuishan city



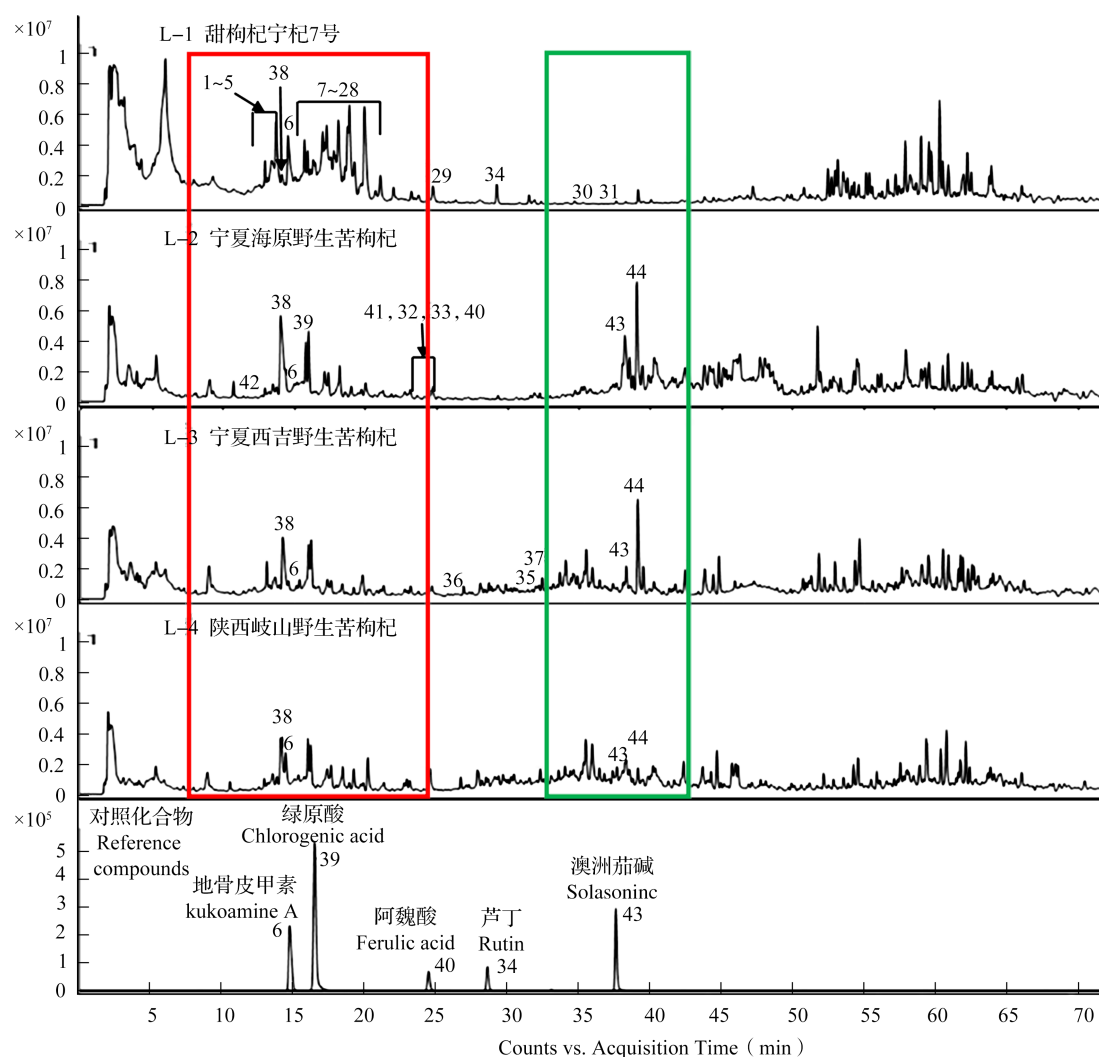
银川市繁殖的半苦味野生枸杞种质(表1)。这说明枸杞成熟鲜果由苦味到甜味的过渡型野生种质也存在于墨西哥自然环境中,其在中国宁夏繁殖后取样测序,被归纳在类群V中,其鲜果的苦、甜味状主要是受遗传控制的。野生枸杞种质资源系统发育、分子进化树图表明,野生苦味枸杞的遗传具有多样性。

## 2.4 不同产地枸杞 UPLC-Q/TOF-MS 成分比较分析

比较不同产地枸杞 UPLC-Q/TOF-MS 成分检测结果(图9)发现:宁夏栽培甜枸杞宁杞7号与野生苦味枸杞化学成分有明显差异。图中红色方框区

域为亚精胺部位,绿色方框区域为野生枸杞与甜枸杞相比差异显著的部位。基于化合物质谱信号积峰( $S/N>10$ )对不同产地枸杞中的亚精胺类、有机酸类、黄酮类、甾体生物碱类成分进行了分析,结果如下:

**2.4.1 亚精胺类** 根据分子量、碎片离子和紫外(UV)吸收谱,结合对照化合物等信息鉴定亚精胺类成分31个<sup>[18-20]</sup>(图10、表2)。比较亚精胺类化合物总含量,结果显示:甜枸杞宁杞7号中亚精胺类化合物含量显著高于其他3种野生苦味枸杞(图11)。



L-1: 宁夏银川栽培甜枸杞品种宁杞7号; L-2: 宁夏海原野生苦味枸杞; L-3: 宁夏西吉野生苦味枸杞;

L-4: 陕西岐山野生苦味枸杞,下同;利用安捷伦 Q-TOF Quantitative Analysis 软件分析

L-1: Sweet *Lycium* L. cultivar Ningqi 7 from Yinchuan, Ningxia; L-2: Wild bitter *Lycium* L. from Haiyuan county, Ningxia;

L-3: Wild bitter purple *Lycium* L. from Xiji county, Ningxia; L-4: Wild bitter *Lycium* L. from Qishan county, Shanxi, the same as below; Using Agilent Q-TOF quantitative analysis software

图9 L-1、L-2、L-3、L-4 枸杞样品及对照化学药品总离子流图

Fig.9 Total ion chromatogram of the *Lycium* samples L-1/2/3/4 and reference samples



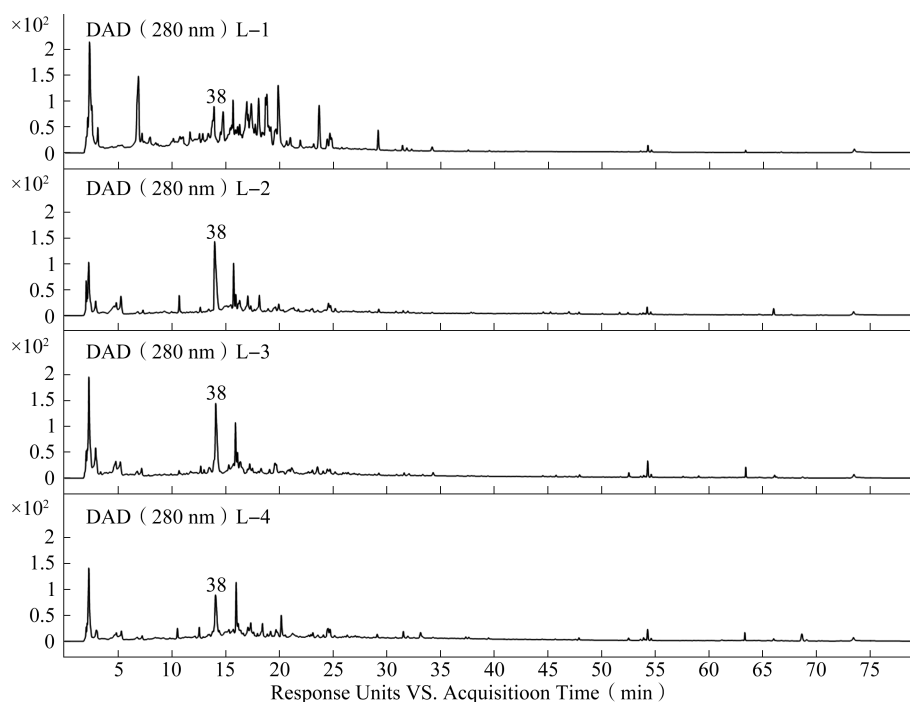


图 10 L-1、L-2、L-3、L-4 枸杞样品 280nm 紫外吸收图  
Fig.10 UPLC-DAD ( 280nm ) chromatogram of sample L-1/2/3/4

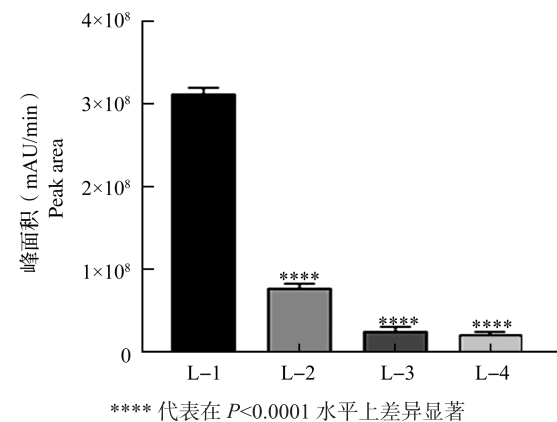
表 2 UPLC-Q/TOF-MS 鉴定不同产地枸杞中亚精胺类成分

Table 2 Identification of spermidines in *Lycium* from different habitats by UPLC-Q/TOF-MS

化合物 编号	保留时间 ( min )	分子式 Molecular formula	分子离子 ( m/z ) Molecular ion [ M+H ] <sup>+</sup>	理论值 ( m/z ) Theoretical value	准确度 ( δ ppm ) Accuracy	碎片离子 ( m/z ) Fragment ions	紫外吸收 ( nm ) Ultraviolet absorption	鉴定化合物名称 Identified compounds	参考文献 References
1	12.5	C <sub>46</sub> H <sub>72</sub> O <sub>21</sub> N <sub>4</sub>	1017.4809	1017.4762	4.64	428.2093, 509.2323, 855.4108	290	3Glu-[ kukoamine ] isomer	[ 18 ]
2	12.9	C <sub>40</sub> H <sub>62</sub> O <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	855.4264	855.4234	3.56	369.1984, 428.2115, 693.3645	280	2Glu-[ kukoamine ] isomer	[ 18 ]
3	13.4	C <sub>40</sub> H <sub>62</sub> O <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	855.4170	855.4234	7.43	367.1473, 428.2112, 693.3659	220, 280	2Glu-[ kukoamine ] isomer	[ 18 ]
4	13.7	C <sub>34</sub> H <sub>52</sub> O <sub>11</sub> N <sub>4</sub>	693.3741	693.3705	5.14	367.1470, 428.2130, 531.3145	230, 280	Glu-[ kukoamine ] isomer	[ 18 ]
5	14.1	C <sub>40</sub> H <sub>62</sub> O <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	855.4183	855.4234	5.91	369.1984, 428.2115, 693.3645	230, 280	2Glu-[ kukoamine ] isomer	[ 18 ]
6	14.5	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	531.3130	531.3177	8.87	266.1602, 293.1830, 367.2663	290	kukoamine A/B	[ 18 ]
7	14.9	C <sub>43</sub> H <sub>63</sub> O <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	958.3901	958.4027	13.13	163.0387, 220.0550, 796.3388	285	Glu-[ lycibarbarspermi- dine F ] isomer	[ 18 ]
8	15.1	C <sub>37</sub> H <sub>53</sub> O <sub>16</sub> N <sub>3</sub>	796.3396	796.3499	12.88	347.1841, 472.2378, 634.2868	285	Lycibarbarspermidine E	[ 20 ]
9	15.7	C <sub>37</sub> H <sub>53</sub> O <sub>16</sub> N <sub>3</sub>	796.3417	796.3499	10.25	367.2658, 472.2378, 634.2868	230, 285, 320	Lycibarbarspermidine F	[ 20 ]
10	15.9	C <sub>37</sub> H <sub>55</sub> O <sub>16</sub> N <sub>3</sub>	798.3591	798.3655	4.5	367.2661, 474.2569, 636.2868	280, 330	Lycibarbarspermidine K	[ 20 ]
11	16.3	C <sub>43</sub> H <sub>65</sub> O <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	960.4111	960.4183	7.53	472.2409, 634.2926, 796.3452,	280, 330	Glu-[ lycibarbarspermi- dine M ] isomer	[ 20 ]

表 2(续)

化合物 编号	保留时间 (min)	分子式 Molecular formula	分子离子 ( <i>m/z</i> ) Molecular ion [M+H] <sup>+</sup>	理论值 ( <i>m/z</i> ) Theoretical value	准确度 ( $\delta$ ppm) Accuracy	碎片离子 ( <i>m/z</i> ) Fragment ions	紫外吸收 (nm) Ultraviolet absorption	鉴定化合物名称 Identified compounds	参考文献 References
12	16.4	C <sub>43</sub> H <sub>63</sub> O <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	958.3965	958.4027	6.45	474.2585, 634.2928, 798.3611	280, 330	Glu-[ lycibarbarspermi- dine F ] isomer	[ 20 ]
13	16.7	C <sub>37</sub> H <sub>53</sub> O <sub>16</sub> N <sub>3</sub>	796.3530	796.3499	3.94	355.0985, 472.2408, 529.2979, 634.2930	230, 285, 330	Lycibarbarspermidine F isomer	[ 20 ]
14	17.0	C <sub>31</sub> H <sub>43</sub> O <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	634.2975	634.2970	0.73	355.0995, 472.2415, 565.2090	235, 280, 320	Lycibarbarspermidine B	[ 20 ]
15	17.2	C <sub>37</sub> H <sub>53</sub> O <sub>16</sub> N <sub>3</sub>	796.3406	796.3499	11.63	353.1831, 472.2406, 634.2913, 705.3614	230, 280, 320	Lycibarbarspermidine F isomer	[ 20 ]
16	17.3	C <sub>31</sub> H <sub>43</sub> O <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	636.3121	636.3127	0.92	303.1313, 474.2555, 543.3118	280	Lycibarbarspermidine H	[ 20 ]
17	17.8	C <sub>37</sub> H <sub>53</sub> O <sub>16</sub> N <sub>3</sub>	796.3530	796.3499	3.94	474.2535, 545.3227, 636.3052, 703.1998	280	Lycibarbarspermidine F isomer	[ 20 ]
18	18.1	C <sub>31</sub> H <sub>43</sub> O <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	634.2923	634.2970	0.73	303.1292, 472.2380, 571.2278	240, 280, 320	Lycibarbarspermidine D	[ 20 ]
19	18.4	C <sub>49</sub> H <sub>73</sub> O <sub>26</sub> N <sub>3</sub>	1120.4361	1120.4555	17.32	472.2378, 634.2899, 798.3573, 958.3902	280	2Glu-[ lycibarbarspermi- dine F ] isomer	[ 20 ]
20	18.6	C <sub>49</sub> H <sub>73</sub> O <sub>26</sub> N <sub>3</sub>	1120.4428	472.2442	11.34	163.0382, 472.2403, 634.2902, 796.3419	280, 320	2Glu-[ lycibarbarspermi- dine F ] isomer	[ 18 ]
21	18.7	C <sub>31</sub> H <sub>43</sub> O <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	634.2923	634.2970	7.47	310.2097, 474.2571, 543.3150	240, 290, 320	Lycibarbarspermidine A isomer	[ 20 ]
22	18.9	C <sub>37</sub> H <sub>53</sub> O <sub>16</sub> N <sub>3</sub>	796.3450	796.3499	3.94	222.1104, 474.2569, 634.2941	230, 280, 320	<i>N</i> <sub>1</sub> , <i>N</i> <sub>10</sub> -dihydrocaffeoyl spermidine	[ 18 ]
23	19.2	C <sub>37</sub> H <sub>53</sub> O <sub>16</sub> N <sub>3</sub>	796.3463	796.3499	4.47	472.2423, 543.3149, 634.2938, 750.3061	285, 320	Lycibarbarspermidine F isomer	[ 20 ]
24	19.7	C <sub>43</sub> H <sub>61</sub> O <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	956.3792	956.3870	8.19	472.2414, 634.2929	320	Lycibarbarspermidine A isomer	[ 20 ]
25	19.9	C <sub>25</sub> H <sub>33</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	472.2408	472.2442	7.23	163.0386, 310.2103, 472.2408	230, 290, 320	<i>N</i> <sub>1</sub> -caffeoyl, <i>N</i> <sub>3</sub> -dihydr- ocaffeoyl spermidine	[ 18 ]
26	20.7	C <sub>31</sub> H <sub>41</sub> O <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	632.2742	632.2814	11.36	409.1776, 470.2224, 559.1247	320	Lycibarbarspermidine N isomer	[ 18 ]
27	21.0	C <sub>37</sub> H <sub>51</sub> O <sub>16</sub> N <sub>3</sub>	794.3266	794.3342	9.58	180.1003, 472.2396, 648.3076,	290, 320	[ lycibarbarspermidine O ] isomer	[ 18 ]
28	22.0	C <sub>25</sub> H <sub>31</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	470.2266	470.2286	4.17	163.0397, 180.1011, 308.1949	330	<i>N</i> , <i>N</i> '-dicaeoylspermidine	[ 18 ]
29	24.7	C <sub>37</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	695.3589	695.3651	8.85	348.1830, 531.3105, 649.1279	230, 290	<i>N</i> <sub>1</sub> , <i>N</i> <sub>4</sub> , <i>N</i> <sub>12</sub> -tris ( dihydro- caffeoyl ) spermine	[ 19 ]
30	35.3	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	625.2464	625.2544	12.86	121.0493, 462.1830, 601.2753	290, 330	Lyciumamide A isomer	[ 18 ]
31	37.6	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	625.2468	625.2544	12.86	121.0499, 462.1834, 585.2843	290, 330	Lyciumamide A isomer	[ 18 ]



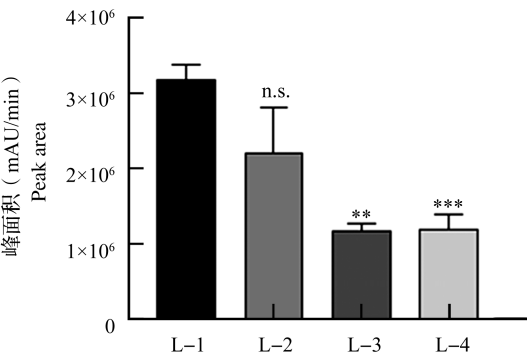
\*\*\*\* 代表在  $P<0.0001$  水平上差异显著  
\*\*\*\*means significant difference at  $P<0.0001$  level  
图 11 不同产地枸杞中总亚精胺类成分相对含量比较  
Fig.11 Comparison of the total content of spermidines in *Lycium* fruits from different habitats

**2.4.2 黄酮类** 根据分子量、碎片离子和紫外 (UV) 吸收谱, 结合对照化合物等信息鉴定黄酮类成分 6 个 (图 10、表 3)。已鉴定黄酮总成分比较结果显示: 宁杞 7 号中黄酮含量与宁夏海原野生苦味枸杞无显著差异, 但极显著高于宁夏西吉野生苦味紫枸杞和陕西岐山野生苦味枸杞 (图 12)。

**2.4.3 有机酸类** 根据分子量、碎片离子和紫外 (UV) 吸收谱, 结合对照化学药品等信息鉴定得到 5 个有机酸类化合物 (图 10、表 4)。鉴定出的 6 种有机酸总含量比较显示, 3 种野生苦枸杞中有机酸总含量显著 ( $P<0.05$ ) 或极显著 ( $P<0.01$ ) 高于宁杞 7 号 (图 13)。

表 3 UPLC-Q/TOF-MS 鉴定不同产地枸杞中黄酮类成分  
Table 3 Identification of flavonoids in *Lycium* from different habitats by UPLC-Q/TOF-MS

化合物 编号 Compound number	保留 时间 (min) Retention time	分子式 Molecular formula	分子离子 ( <i>m/z</i> ) Molecular- ion [ <i>M</i> + <i>H</i> ] <sup>+</sup>	理论值 ( <i>m/z</i> ) Theoretical value	准确度 ( δ ppm ) Accuracy	碎片离子 ( <i>m/z</i> ) Fragment ions	紫外吸收 (nm) Ultraviolet absorption	鉴定化合物名称 Identified compounds	参考文献 References
32	24.22	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>17</sub>	627.1509	627.1555	-7.33	411, 1965, 303.0446	255, 355	Quercetin-3, 7- <i>O</i> -diGlu	[ 18 ]
33	24.48	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>17</sub>	627.1498	627.1555	-9.09	465.0977, 303.0446	255, 355	Quercetin-3, 7- <i>O</i> -diGlu isomer	[ 18 ]
34	29.27	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>16</sub>	611.1554	611.1606	-8.51	465.0974, 303.0456	255, 355	Rutin	[ 18 ]
35	31.88	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>15</sub>	595.1573	595.1657	-14.11	344.1442, 262.1024	255, 355	Kaempferol-3- <i>O</i> -Glu-7- <i>O</i> -Rha	[ 18 ]
36	27.83	C <sub>33</sub> H <sub>40</sub> O <sub>21</sub>	773.2089	773.2135	5.93	516.1447, 406.0805, 303.0457	255, 290, 330	Quercetin-3-Oquercetin- 3-Orutinoside hexose	[ 2 ]
37	32.48	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>16</sub>	625.1705	625.1763	9.3	395.1637, 311.1504	255, 290, 330	Isorhamnetin-3- <i>O</i> -ru- tinoside	[ 2 ]



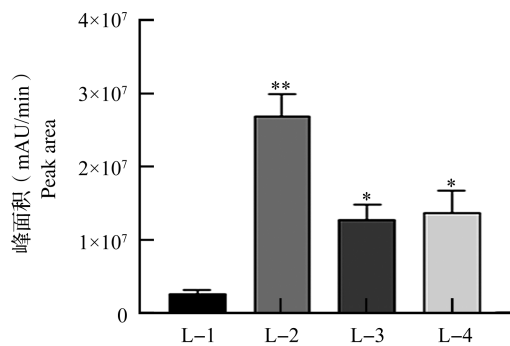
n.s. 代表在  $P<0.05$  水平上无显著差异; \*\*, \*\*\* 分别代表在  $P<0.01$ ,  $P<0.001$  水平上差异显著; 下同  
n.s. means no significant difference at  $P<0.05$  level; \*\*, \*\*\* mean significant difference at  $P<0.01$ ,  
 $P<0.001$  level, respectively; the same as below

图 12 不同产地枸杞中黄酮类成分相对含量比较  
Fig.12 Comparison of relative content of flavonoids in *Lycium* fruits from different habitats



表 4 UPLC-Q/TOF-MS 鉴定不同产地枸杞中有机酸类成分  
Table 4 Identification of organic acids in *Lycium* from different habitats by UPLC-Q/TOF-MS

化合物 编号 Compound number	保留 时间 (min) Retention time	分子式 Molecular formula	分子离子 ( <i>m/z</i> ) Molecular ion [ <i>M</i> + <i>H</i> ] <sup>+</sup>	理论值 ( <i>m/z</i> ) Theoretical value	准确度 ( $\delta$ ppm) Accuracy	碎片离子 ( <i>m/z</i> ) Fragment ions	紫外吸收 (nm) Ultraviolet absorption	鉴定化合物名称 Identified compounds	参考文献 References
38	14.12	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	188.0690	188.0706	-8.51	118.0643; 146.0585; 170.0579	220, 280	3-amino-2-naphthoic acid	[ 18 ]
39	16.86	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	355.0999	355.1023	6.76	285.0585; 163.0378	235, 285, 320	Chlorogenic acid	[ 18 ]
40	24.81	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	195.0640	195.0652	-0.08	363.1065; 579.2856	250, 290, 330	Ferulic acid	[ 2 ]
41	23.72	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	165.0531	165.0546	9.21	119.0483, 147.0425	285	<i>p</i> -coumarinic acid	[ 2 ]
42	11.20	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>14</sub>	517.1508	517.1552	8.47	/	290	1, 3-Dicaffeoylquinic acid	[ 2 ]



\* 代表在  $P<0.05$  水平上差异显著,下同  
\*means significant difference at  $P<0.05$  level, the same as below

图 13 不同产地枸杞中有机酸类成分相对含量比较  
Fig.13 Comparison of relative contents of organic acids in *Lycium* fruits from different habitats

**2.4.4 甾体生物碱类** 根据分子量、碎片离子和紫外 (UV) 吸收谱,结合对照化学药品信息鉴定得到 2 个甾体生物碱类成分澳洲茄碱 (43) 和 5, 6- 二氢澳洲茄碱 (44) (图 10、表 5)。总离子流图 (图 9) 可见,澳洲茄碱和 5, 6- 二氢澳洲茄碱波峰处在宁杞 7 号是缺少的、3 种野生苦味枸杞都具有共同的波谱区段,是野生枸杞与栽培甜枸杞含量差异最大的成分。比较 4 种枸杞中澳洲茄碱、5, 6- 二氢澳洲茄碱总含量发现,3 种苦味枸杞中含量显著或极显著高于宁杞 7 号 (图 14)。澳洲茄碱、5, 6- 二氢澳洲茄碱均具有苦味。因此,推测野生苦枸杞甾体生物碱类成分含量高与其苦味密切相关。

表 5 UPLC-Q/TOF-MS 鉴定不同产地枸杞中甾体生物碱类成分  
Table 5 Identification of steroidal alkaloids in *Lycium* from different habitats by UPLC-Q/TOF-MS

化合物 编号 Compound number	保留 时间 (min) Retention time	分子式 Molecular formula	分子离子 ( <i>m/z</i> ) Molecular ion [ <i>M</i> + <i>H</i> ] <sup>+</sup>	理论值 ( <i>m/z</i> ) Theoretical value	准确度 ( $\delta$ ppm) Accuracy	碎片离子 ( <i>m/z</i> ) Fragment ions	紫外吸收 (nm) Ultraviolet absorption	鉴定化合物 Identification compounds	参考文献 References
43	38.20	C <sub>45</sub> H <sub>73</sub> O <sub>16</sub> N	884.4904	884.5002	-11.08	576.3820, 414.3320	/	Solasonine	[ 18 ]
44	39.06	C <sub>45</sub> H <sub>75</sub> O <sub>16</sub> N	886.5090	886.5159	-7.78	578.4005, 454.7493, 416.3477	/	5, 6-dihydrosolasonine	[ 18 ]

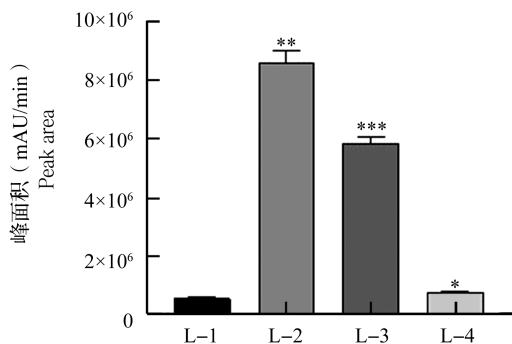


图 14 不同产地枸杞中甾体生物碱类成分相对含量比较

Fig.14 Comparison of the relative contents of steroidal alkaloids in *Lycium* fruits from different habitats

### 3 讨论

本研究表明,从陕西省岐山县、扶风县到宁夏贺兰山东麓,野生枸杞成熟鲜果大致出现了由全苦→半苦→甜后苦(或甜后麻苦)→甜→甜后稍苦→全苦的一系列变化过程。然而,西吉县田坪乡黄岔村野生红枸杞成熟鲜果却为甜味,似乎与上述演变规律有些不一致。其实这一特例与上述规律并不矛盾。田坪乡黄岔村位于西吉县西北部,靠近海原县。历史上,1920年12月16日曾经发生了里氏8.5级的海原大地震,震中烈度12级<sup>[21]</sup>,世界上多达96个地震台同时记录下这次地震。这次地震波竟环绕地球整整两圈半才停了下来,而余震则持续了整整3年,日本东京的地震仪更是记录下这一史无前例的现象。田坪乡黄岔村(36.0°N, 105.4°E)距离此次地震震中(海原县西安镇-甘盐池一带, 36.5°N, 105.7°E)的直线距离约为79.7 km。该强烈地震波是否造成此地的野生枸杞某条染色体断裂、重组,产生甜味性状的变异,尚需进一步研究。无独有偶,此次调查中发现,较多的野生枸杞样本在接近中宁县城的清水河口附近发生了甜的性状变异;野生枸杞这种甜味变异的趋势从宁夏境内一级黄河支流清水河下游,一直延续到另外两条一级支流:红柳沟河、苦水河的下游。本研究的野生枸杞种质资源测序、分子进化聚类分析结果表明,中宁县城清水河口附近的野生枸杞样本与西吉县田坪乡黄岔村野生红枸杞均被聚类于类群V之中,而类群V则属于苦味枸杞成熟鲜果开始由苦味到甜味过渡的野生种质类群。中宁枸杞之所以甘甜,享有盛名,很可能是在野生苦味枸杞成熟鲜果变异为甜性状的基础上,不断在人工选择压力下,定向选择而培育成的栽培品种。宁夏中宁县境内发现的栉鳞鱼<sup>[22]</sup>等化石,以及在中

宁相邻的同心县发现的与华南象类<sup>[23]</sup>相似的古动物等化石说明,远古时期的中宁县及同心县是个气候湿润,动物、植物物种丰富的地区之一。在中宁县城附近的清水河口发现有疑似冰川的遗址,那里有诸多的冰臼;在中宁县城附近有古地震<sup>[24]</sup>、古火山遗址等。气候环境条件、地质构造剧变有可能使植物染色体,或者说植物遗传物质DNA分子结构发生变化,产生遗传性状变异。然而上述自然条件、地质结构剧变使野生枸杞产生甜的性状变异的问题值得进一步探讨。

古诗《诗经·小雅·北山》<sup>[25-27]</sup>中“陟彼北山,言采其杞”,其意是说登上北山高梁,采点枸杞尝一尝。但是古人绝不会上山采集苦味枸杞尝一尝。著名考古学家、宁夏博物馆原馆长周兴华先生认为,古时的“北山”是指现在的六盘山北垂香山地区,即宁夏中卫市海原县、中宁县及原中卫县香山地区的低山丘陵区<sup>[28]</sup>。而有的学者认为“北山”是指秦岭,理由是当时的周朝最北边只征战到甘肃省的灵台县,没有打到固原、中卫、中宁等地。实际上,周族先祖始兴于西域,最早建立的“西周之国”在河西走廊,今甘肃张掖地区,然后经由西北的黄河流域向东南方向逐渐扩展,迁徙到“周原”地区兴旺发达起来。此次在陕西省岐山县、扶风县的考察,所采集的野生枸杞均为苦味枸杞,因此本次考察结果不能支持《诗经·小雅·北山》中关于“北山”是秦岭的说法。

澳洲茄胺在肺癌、乳腺癌、肝癌、胰腺癌、大肠癌、宫颈癌、前列腺癌、骨髓瘤、白血病等肿瘤中具有广泛的抗癌作用<sup>[29]</sup>,可抑制人肺癌细胞侵袭和蛋白的表达<sup>[30-32]</sup>。2020年,Qian等<sup>[33]</sup>从苦味枸杞中基于味觉判断导向分离得到7个二咖啡酰聚酰胺类衍生物,是苦枸杞苦味的部分来源。本项目研究鉴定发现,野生苦味枸杞苦味还可能来源于澳洲茄胺、5,6-二氢澳洲茄碱等甾体生物碱类成分。

### 参考文献

- [1] 张弓,陈莎莎,周武,周浩楠,孟晶,索有瑞,胡娜.黑果枸杞的功用考证及研究进展.华西药学杂志,2019,34(6):638-642  
Zhang G, Chen S S, Zhou W, Zhou H N, Meng J, Suo Y R, Hu N. Traditional functional evaluation and research progress of *Lycium ruthenicum*. West China Journal of Pharmaceutical Sciences, 2019, 34(6): 638-642
- [2] 魏雪松,王海洋,孙智轩.宁夏枸杞化学成分及其药理活性研究进展.中成药,2018,40(11):2513-2520  
Wei X S, Wang H Y, Sun Z X. Research progress in chemical

- constituents and pharmacological activities of *Lycium barbarum* in Ningxia. Chinese Traditional Patent Medicine, 2018, 40 ( 11 ): 2513-2520
- [ 3 ] 杜津昊. 枸杞活性物质提取及其生物活性研究. 兰州: 兰州理工大学, 2017  
Du J H. Study on extraction of *Lycium Barbarum* active material and biological activity. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2017
- [ 4 ] 侯学谦, 祝婉芳, 曲玮, 冯锋. 枸杞化学成分及药理活性研究进展. 海峡药学, 2016, 28 ( 8 ): 1-7  
Hou X Q, Zhu W F, Qu W, Feng F. Advances in studies on chemical constituents in *Lycium* medicinal plants and their pharmacological activities. Strait Pharmaceutical Journal, 2016, 28 ( 8 ): 1-7
- [ 5 ] 张芳, 郭盛, 钱大玮, 张霞, 段金殿. 枸杞子中多类型小分子化学物质研究开发现状及前景分析. 中药材, 2016, 39 ( 12 ): 2917-2921  
Zhang F, Guo S, Qian D W, Zhang X, Duan J A. Research and development status and prospect analysis of various small molecular chemicals in *Lycium barbarum*. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2016, 39 ( 12 ): 2917-2921
- [ 6 ] 李时珍 (王育杰整理). 本草纲目: 下册. 广州: 广东科技出版社, 2013: 1737-1738  
Li S Z (Ddited by Wang Y J). Compendium of materia medica: Last of two volumes. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 2013: 1737-1738
- [ 7 ] 梁·陶弘景. 本草经集注. 卷三: 86-107. 中医中药论坛  
Liang · Tao H J. Materia medica collection note. Volume 3: 86-107. Forum on traditional Chinese Medicine
- [ 8 ] 张山雷, 藏府药式补正. 上海: 上海科学技术出版社, 1958: 131  
Zhang S L. Correction for depository pharmaceutical formula.. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1958: 131
- [ 9 ] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 232  
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2010: 232
- [ 10 ] 徐国钧, 何宏贤, 徐璐珊, 金蓉蓉. 中国药材学. 北京: 中国医药科技出版社, 1996: 1157  
Xu G J, He H X, Xu G S, Jin R L. Chinese herbal medicine. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 1996: 1157
- [ 11 ] 郝近大, 黄璐琦. 中国中药材及原植 (动) 物彩色图谱. 广州: 广东科技出版社, 2014: 380  
Hao J D, Huang L Q. Color atlas for Chinese traditional medicine and original plants ( animals ). Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 2014: 380
- [ 12 ] 卫生部药政管理局. 中药材手册. 北京: 人民卫生出版社, 1959: 245  
Medicine Administration of Health Ministry. Manual of traditional Chinese medicine. Beijing: People's Health Press, 1959: 245
- [ 13 ] 河北省卫生厅, 商业厅医药局. 河北药材. 保定: 河北人民出版社出版, 1959: 141-144  
Hebei Provincial Department of Health, Medicine Bureau of Department of Commerce. Hebei medicinal materials. Baoding: Hebei People's Publishing House, 1959: 141-144
- [ 14 ] 袁海静, 袁汉民, 刘飞, 赵兴增, 武小阳, 张艳, 董立国, 刘兰英, 张维军, 何进尚, 王晓亮. 宁夏野生苦味枸杞化学成分检测. 现代农业科技, 2016 ( 10 ): 258-262  
Yuan H J, Yuan H M, Liu F, Zhao X Z, Wu X Y, Zhang Y, Dong L G, Liu L Y, Zhang W J, He J S, Wang X L. Detection of chemical components of Ningxia wild *Lycium*. Modern Agricultural Science and Technology, 2016 ( 10 ): 258-262
- [ 15 ] 袁海静, 袁汉民, 刘飞, 赵兴增, 武小阳, 董立国, 刘兰英, 张维军, 何进尚, 王晓亮. 宁夏野生枸杞 (*Lycium barbarum* L.) 苦味性状研究. 植物遗传资源学报, 2017, 18 ( 5 ): 991-1000  
Yuan H J, Yuan H M, Liu F, Zhao X Z, Wu X Y, Dong L G, Liu L Y, Zhang W J, He J S, Wang X L. Study on bitter taste character of wild Ningxia wolfberry in China. Journal of Plant Genetic Resources, 2017, 18 ( 5 ): 991-1000
- [ 16 ] 俱战省, 张一澜, 周旗. 宝鸡市生产建设项目降雨侵蚀力算式及应用研究. 水资源与水工程学报, 2021, 32 ( 1 ): 82-88, 96  
Ju Z S, Zhang Y L, Zhou Q. Research and application of rainfall erosivity equations for the production and construction projects in Baoji city. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2021, 32 ( 1 ): 82-88, 96
- [ 17 ] 王银川, 汪泽鹏. 宁夏贺兰山东麓葡萄气候与品种区划与产地选择. 宁夏农林科技, 2000 ( 2 ): 24-26  
Wang Y C, Wang Z P. Climate, variety division and origin selection of grapes in the eastern foot of Helan mountain, Ningxia. Agriculture and Forestry Science and Technology in Ningxia, 2000 ( 2 ): 24-26
- [ 18 ] Xiao X, Ren W, Zhang N, Bing T, Liu X J, Zhao Z W, Shangguan D H. Comparative study of the chemical constituents and bioactivities of the extracts from fruits, leaves and root barks of *Lycium barbarum*. Molecules, 2019, 24: 1585
- [ 19 ] Zhao J, Xu F, Ji T, Li J. A new spermidine from the fruits of *Lycium ruthenicum*. Chemistry of Natural Compounds, 2014, 50: 880-883
- [ 20 ] Zhou Z Q, Fan H X, He R R, Xiao J, Tsoi B, Lan K H, Kurihara H, So F H, Yao X S, Gao H. Lycibarbarspermidines A-O, new dicaffeoylspermidine derivatives from wolfberry, with activities against Alzheimer's disease and oxidation. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64: 2223-2237
- [ 21 ] 王璋. 海原县九彩乡地震诱发黄土滑坡形成机理分析. 西安: 长安大学, 2018  
Wang Z. Analysis of the formation mechanism of loess landslide induced by earthquake in Jiucai township in Haiyuan county. Xi'an: Chang'an University, 2018
- [ 22 ] 潘江, 霍福臣, 曹景轩, 顾其昌, 刘时雨, 王俊卿, 高联达, 刘春. 宁夏陆相泥盆系及其生物群. 北京: 地质出版社, 1987: 76-82  
Pan J, Huo F C, Cao J X, Gu Q C, Liu S Y, Wang J Q, Gao L D, Liu C. Continental devonian system of Ningxia and its biotas. Beijing: Geological Publishing House, 1987: 76-82
- [ 23 ] 周明镇. 华南象类化石的新发现. 古生物学报, 1959, 7 ( 4 ): 251-258  
Zhou M Z. New discovery of elephant fossils in South China. Journal of Paleontology, 1959, 7 ( 4 ): 251-258
- [ 24 ] 朱海之, 朱淑莲, 王立功, 陈建英. 宁夏中宁发现古地震剖面. 地震地质, 1979, 1 ( 4 ): 26  
Zhu H Z, Zhu S L, Wang L G, Chen J Y. Paleoseismic profile



- discovered in Zhongning, Ningxia. Journal of Seismic Geology, 1979, 1(4): 26
- [25] 王秀梅译注. 诗经(下): 雅颂. 北京: 中华书局, 2015: 487-490  
Translated and noted by Wang X M. The book of songs(2): Yasong. Beijing: Zhong Hua Book Company, 2015: 487-490
- [26] 朱熹. 诗经集传. 上海: 上海古籍出版社, 1987: 101-102  
Zhu X. Collective transmission about the book of songs. Shanghai: Shanghai Classics Publishing House, 1987: 101-102
- [27] 姜亮夫. 先秦诗鉴赏辞典. 上海: 上海辞书出版社, 1998: 439-443  
Jiang L F. Poetry appreciation dictionary of pre Qin dynasty. Shanghai: Shanghai Dictionary Press, 1998: 439-443
- [28] 杨森林. 枸杞通史. 银川: 黄河出版传媒集团阳光出版社, 2019: 23-34  
Yang S L. General history of licium. Yinchuan: Sunshine Press of Huanghe Publishing Media Group, 2019: 23-34
- [29] 闫霞, 郑佳露, 胡兵. 龙葵碱抗肿瘤作用及机制. 世界中医, 2017, 12(9): 2241-2245  
Yan X, Zheng J L, Hu B. Anti-cancer effects and mechanism of glycoalkaloids from *Solanum nigrum* L., World Chinese medicine, 2017, 12(9): 2241-2245
- [30] 石芳, 巫林, 王妍, 马姣, 刘俊霞, 赵东芳, 刘丽华. 龙葵提取物澳洲茄碱对肺癌细胞侵袭及 MMPs/TIMPs 表达的影响. 肿瘤药理学, 2018, 8(3): 337-341, 346  
Shi F, Wu L, Wang Y, Ma J, Liu J X, Zhao D F, Liu L H. Effects of solasodine on the invasion of lung cancer cell and on the expression of MMPs/TIMPs. Anti-tumor Pharmacy, 2018, 8(3): 337-341, 346
- [31] 陈来, 郭权, 金德忠, 张洁, 李珊珊, 黄云, 罗小泉. 澳洲茄碱和澳洲茄胺抑制肺癌细胞的构效比较. 江西中医药, 2015, 46(396): 63-65  
Chen L, Guo Q, Jin D Z, Zhang J, Li S S, Huang Y, Luo X Q. Structure-activity comparison of solasonine and solasodine against lung cancer cells. Traditional Chinese Medicine of Jiangxi, 2015, 46(396): 63-65
- [32] Diana P F, Chieko M, Yoshinori F, Ericsson C B, Devin G P, Coralia O. Spermidine derivatives in Lulo (*Solanum quitoense* Lam.) fruit: Sensory (taste) versus biofunctional (ACE-Inhibition) properties. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(26): 5375-83
- [33] Qian D, Chen J L, Lai C J S, Kang L P, Xiao S, Song J F, Xie J B, Huang L Q. Dicafeoyl polyamine derivatives from bitter goji: Contribution to the bitter taste of fruit. Fitoterapia, 2020, 143: 104543