

# 山西不同产地酸枣仁中脂肪酸类成分的 GC-MS 分析

杜晨晖<sup>1</sup>, 闫艳<sup>2\*</sup>, 朱羽尧<sup>3</sup>, 裴香萍<sup>1</sup>

(1. 山西中医药大学 中药学院, 太原 030619;

2. 山西大学 中医药现代研究中心, 太原 030006; 3. 南京野生植物综合利用研究院, 南京 211100)

**[摘要]** **目的:**研究山西不同产地酸枣仁中脂肪酸类成分的特征。**方法:**利用气相色谱-质谱联用技术对山西 28 个不同产地酸枣仁中脂肪酸类成分进行分离与鉴定,采用聚类分析对实验数据进行分析。**结果:**山西不同产地酸枣仁脂肪酸得率变化范围在 22.09% ~ 31.10%; 鉴定出共有脂肪酸类成分 24 种,其中不饱和脂肪酸相对质量分数处于 68.22% ~ 89.92%。聚类分析在欧式距离系数 5.0 处,山西酸枣仁样品明显分为两类。**结论:**山西产酸枣仁含有丰富的不饱和脂肪酸。产地对酸枣仁中脂肪酸类成分的含量影响较小。深入开发山西产酸枣仁脂肪酸类成分具有较好的区位优势。

**[关键词]** 酸枣仁; 脂肪酸; 气相色谱-质谱联用技术; 聚类分析; 不饱和脂肪酸; 亚油酸

**[中图分类号]** R22;R282;R284;C37;O657.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)24-0019-07

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20182103

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20180821.1643.006.html>

**[网络出版时间]** 2018-08-23 08:49

## Analysis of Fatty Acid Components in Ziziphi Spinosae Semen from Different Growing Areas in Shanxi Province by GC-MS

DU Chen-hui<sup>1</sup>, YAN Yan<sup>2\*</sup>, ZHU Yu-yao<sup>3</sup>, PEI Xiang-ping<sup>1</sup>

(1. School of Chinese Materia Medica, Shanxi University of Chinese Medicine, Taiyuan 030619, China;

2. Modern Research Center for Traditional Chinese Medicine, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

3. Nanjing Institute for Comprehensive Utilization of Wild Plants, Nanjing 211100, China)

**[Abstract]** **Objective:** To compare the characteristics of fatty acids in Ziziphi Spinosae Semen (ZSS) from different regions in Shanxi province. **Method:** Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was employed to isolate and identify the fatty acid components in ZSS from 28 growing areas in Shanxi province. Furthermore, hierarchical cluster analysis method was applied to analyze the experimental data. **Result:** The yield of fatty acids in ZSS from different regions of Shanxi province ranged from 22.09% to 31.10%; a total of 24 fatty acids were identified, the relative amount of unsaturated fatty acids ranged from 68.22% to 89.92%. The hierarchical cluster analysis indicated that all samples in Shanxi province divided into two main types at Euclidean distance coefficient of 5.0. **Conclusion:** ZSS in Shanxi province is rich in unsaturated fatty acids. The origin has little influence on the content of fatty acid in ZSS. It indicates that Shanxi province has the regional advantages to develop fatty acids in ZSS.

**[Key words]** Ziziphi Spinosae Semen; fatty acid; gas chromatography-mass spectrometry; cluster analysis; unsaturated fatty acids; linoleic acid

**[收稿日期]** 20180325(008)

**[基金项目]** 山西省科技厅中药现代化关键技术研究振东专项(2014ZD0306);山西省基础研究计划项目自然科学基金项目(2015011105);晋药综合开发利用协同创新中心项目(2017-JYXT-25)

**[第一作者]** 杜晨晖,博士,副教授,从事中药资源与开发方面研究,Tel:0351-3179979,E-mail:13653412562@163.com

**[通信作者]** \*闫艳,博士,讲师,从事中药质量控制方面研究,Tel:0351-7018379,E-mail:yanyan520@sxu.edu.cn

酸枣仁具有养心补肝、宁心安神、敛汗、生津的功效<sup>[1]</sup>,是中医药养心安神首选药物<sup>[2]</sup>,是我国 35 种贵重中药材之一,也是最早进入药食同源品种目录的中药材之一<sup>[3]</sup>。其主要含有皂苷类<sup>[4]</sup>、黄酮类<sup>[5]</sup>、生物碱类<sup>[6]</sup>、脂肪酸类<sup>[7]</sup>等成分。其中脂肪酸类成分很高,质量分数约 20%~30%,此类化合物具有改善睡眠<sup>[8]</sup>、增强记忆<sup>[9]</sup>、抗氧化<sup>[10]</sup>、抗炎<sup>[11]</sup>、抗抑郁<sup>[12]</sup>等药理作用。

山西省自古以来就是酸枣仁的主产区之一<sup>[13]</sup>,具有典型的黄土高原地貌,区域内地理、气候复杂多样。本课题组前期研究发现不同产地酸枣仁中皂苷类、黄酮类成分的含量与地理环境存在着密切关系<sup>[14]</sup>,但山西作为酸枣仁药材的主产区,其不同产地酸枣仁中脂肪酸含量及成分特征尚缺乏系统研究。气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)具有较高的检测灵敏度和鉴定准确度,通过与标准谱图库比对可实现化合物结构的快速鉴定,已被广泛应用于中药化学成分的研究领域<sup>[15]</sup>。目前,GC-MS 主要用于酸枣仁中脂肪酸类成分结构类型的分析,关于不同产地酸枣仁中脂肪酸类成分特征及其差异方面的研究较少<sup>[16]</sup>。本实验收集山西省 28 个产地的野生酸枣仁样品,采用 GC-MS 与聚类分析相结合的方式,拟阐明山西不同产地酸枣仁中脂肪酸类成分的含量及特征,为山西产酸枣仁的深入开发与质量评价提供科学的数据支持。

### 1 材料

6890 型气相色谱仪(包含 HP7697A 型顶空进样器,配备 5975C 型质谱检测器,Cerity QA-QC 色谱工作站)和 DB-5MS 色谱柱(5% 二苯基-95% 二甲基聚硅氧烷,0.25 mm×30 m,0.25 μm)均购自美国安捷伦科技有限公司,BP211D 型电子天平(北京赛多利斯天平有限公司)。分别于 2016 年 9 月至 10 月采集山西省内 28 个县区的酸枣样品(每个产地采集量均≥2 kg),经脱果肉、去壳获得酸枣仁,经山西中医药大学裴香萍副教授鉴定为鼠李科植物酸枣 *Ziziphus jujuba* var. *spinosa* 的干燥成熟种子,留样存放于山西中医药大学中药鉴定教研室,产地信息后文提供。试剂均为分析纯。

### 2 方法与结果

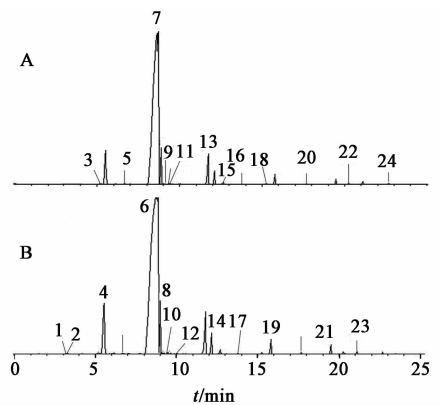
**2.1 样品预处理** 将采集自不同产地的酸枣,经反复水漂除去果肉,于烘箱 60℃ 干燥 12 h,粉碎脱壳,取出酸枣仁。酸枣仁样品于 60℃ 干燥 6 h,粉碎,过 40 目筛,待用。

**2.2 酸枣仁脂肪酸的提取** 每个产地酸枣仁样品

分别称取约 2.0 g,精密称定,平行 3 份,置 250 mL 索氏提取器中,加入石油醚 150 mL,浸泡 4 h,于 60℃ 水浴回流提取 4 h。石油醚提取液加入无水硫酸钠干燥,过滤。滤液利用旋转蒸发仪减压干燥,得酸枣仁脂肪酸,冷却后称重。

**2.3 酸枣仁脂肪酸的甲酯化** 称取酸枣仁脂肪酸约 20 mg 于具塞试管中,加入正己烷 2 mL 和 1 mol·L<sup>-1</sup> 氢氧化钠甲醇溶液 5 mL,于 60℃ 水浴 30 min;加三氟化硼乙醚溶液 10 mL,60℃ 继续反应 30 min,冷却至室温。依次加入正己烷和饱和氯化钠水溶液各 4 mL,静置分层,离心(3 000 r·min<sup>-1</sup>, 5 min),取正己烷上清液,加入少量无水硫酸钠干燥,上清液过 0.22 μm 微孔滤膜,即得供试品溶液<sup>[17]</sup>。

**2.4 酸枣仁脂肪酸的 GC-MS 分析条件** 载气为高纯度氮气(99.999%),保持 1.0 mL·min<sup>-1</sup> 恒定流速,分流比 20:1。进样口温度 220℃;程序升温,初始柱温 200℃,保持 5 min;以 5℃·min<sup>-1</sup> 速率升温至 240℃,保持 2 min;以 5℃·min<sup>-1</sup> 速率升温至 280℃,保持 20 min。电子轰击离子源(EI),电子能量 70 eV,质核比扫描范围 *m/z* 40~500,进样量设置 1 μL。见图 1。



1. 12-甲基-十三烷酸(C13:0); 2. 肉豆蔻酸(C14:0); 3. 棕榈油酸(C16:1); 4. 棕榈酸(C16:0); 5. 10-十七碳烯酸(C17:1); 6. 10,13-十八碳二烯酸(C18:2); 7. 9,12-十八碳二烯酸; 8. 油酸(C18:1); 9. 硬脂酸(C18:0); 10. 亚油酸乙酯(C20:2); 11. 油酸乙酯(C20:1); 12. 10-十九烯酸(C19:1); 13. 13-二十烯酸(C20:1); 14. 花生酸(C20:0); 15. 油酸酰胺(C18:1); 16. 硬脂酸酰胺(C18:0); 17. 二十一烷酸(C21:0); 18. 芥酸(C22:1); 19. 二十二烷酸(C22:0); 20. 二十三烷酸(C23:0); 21. 肉豆蔻酸(C24:0); 22. 芥酸酰胺(C22:1); 23. 角鲨烯(C30:6); 24. 蜡酸(C26:0)

图 1 太谷县(A)和柳林县(B)酸枣仁样品中脂肪酸的 GC-MS 总离子流

Fig.1 Total ion chromatograms of fatty acids in *Ziziphi Spinosa* Semen from Taigu county(A) and Liulin county(B) by GC-MS

**2.5 数据处理** 经 Wiley 和美国国家标准与技术研究院 (NIST) 11 谱库检索, 结合标准质谱图和相关文献 [18-19] 报道确定各化学成分。相对定量分析采用峰面积归一化法, 计算酸枣仁脂肪酸各主要共有成分的相对质量分数。运用 SPSS 22.0 软件对 28 个产地酸枣仁样品进行系统聚类, 采用组间平均数联结法, 以平方欧氏距离作为样品相似度的距离公式进行聚类分析<sup>[20]</sup>。

**2.6 酸枣仁采集地信息分析** 共收集山西省 28 个产地的酸枣仁样品, 基本全部涵盖山西省境内的 11 个市级行政区域, 涉及山地、丘陵、盆地、平原等多种

地形, 所选酸枣样品采集地具有较好的地理位置代表性。

**2.7 酸枣仁脂肪酸提取率的测定** 山西不同产地酸枣仁脂肪酸提取率见表 1。结果发现得率最高的产地为柳林县, 高达 31.10%; 最低为乡宁县, 得率 22.09%, 28 个县脂肪酸平均得率 25.59%。吕梁山区的柳林县、临县、兴县、永和县以及太行山区的平定县、昔阳县、榆次区、长治县等 14 个产地酸枣仁脂肪酸得率较高, 高于平均值; 而大同市南郊区、忻州市忻府区、太谷县、平遥县、乡宁县、临猗县等 14 个盆地产区酸枣仁脂肪酸得率相对较低, 低于平均值。

表 1 酸枣仁样品的产地信息及脂肪酸得率

Table 1 Origin information and fatty acid yield of Ziziphi Spinosa Semen

No.	产地	平均海拔 /m	坐标	年均气温 /℃	年降雨量 /mm	无霜期 /d	得率 ( $\bar{x} \pm s$ , $n = 3$ ) /%
1	大同市南郊区	1 000	E112°34' ~ 114°33', N39°03' ~ 40°44'	6.4	400 ~ 500	125	24.38 ± 0.37
2	五台县	1 200	E112°57' ~ 113°50', N38°28' ~ 39°04'	6.0	500	90 ~ 150	25.98 ± 0.45
3	兴县	1 002	E110°33' ~ 111°28', N38°05' ~ 38°43'	8.0	500	150 ~ 180	26.52 ± 0.74
4	忻州市忻府区	900	E112°17' ~ 112°58', N38°13' ~ 38°41'	9.0	405	160	23.45 ± 0.15
5	静乐县	1 500	E111°74' ~ 112°34', N38°10' ~ 38°69'	7.0	380 ~ 500	120 ~ 135	25.79 ± 0.23
6	孟县	900	E112°55' ~ 113°49', N37°57' ~ 38°31'	8.7	500	150	24.23 ± 0.86
7	阳曲县	800 ~ 900	E112°12' ~ 113°09', N37°56' ~ 38°09'	8.9	441.2	164	26.29 ± 0.31
8	临县	1 000 ~ 1 300	E100°39' ~ 111°18', N37°35' ~ 38°14'	8.8	518.8	160	26.76 ± 0.52
9	平定县	800 ~ 1 000	E113°26' ~ 114°03', N37°37' ~ 38°04'	10.5	500	186	26.51 ± 0.61
10	昔阳县	900 ~ 1 300	E113°20' ~ 114°08', N37°20' ~ 37°43'	9.3	571.9	162	27.62 ± 0.19
11	晋中市榆次区	795	E112°34' ~ 113°08', N37°23' ~ 37°54'	9.8	418 ~ 483	158	27.34 ± 0.52
12	太谷县	790	E112°28' ~ 113°01', N37°12' ~ 37°30'	5.0 ~ 8.0	458	160	22.49 ± 0.28
13	柳林县	786	E110°39' ~ 110°05', N37°08' ~ 37°37'	10.5	472.3	199	31.10 ± 0.83
14	汾阳市	756	E111°26' ~ 112°00', N37°08' ~ 37°29'	8.5	500	179	26.30 ± 0.65
15	平遥县	768	E112°12' ~ 112°31', N37°21' ~ 37°21'	10.6	415.5	183	24.52 ± 0.46
16	交口县	1 200	E111°17' ~ 111°57', N36°74' ~ 37°21'	6.7	618	142	24.06 ± 0.29
17	永和县	995	E100°39' ~ 111°18', N36°94' ~ 37°64'	9.5	554.3	183	27.08 ± 0.55
18	屯留县	952	E112°28' ~ 113°03', N36°13' ~ 36°30'	10.0	540	160	23.87 ± 0.36
19	长子县	946	E112°48' ~ 113°00', N35°92' ~ 36°26'	9.2	616.9	164	22.91 ± 1.03
20	长治县	1 200	E112°.97' ~ 113°20', N35°87' ~ 36°18'	9.0	411	160	29.66 ± 0.28
21	乡宁县	950	E110°83' ~ 110°90', N34°95' ~ 35°97'	10.0	600	150	22.09 ± 0.92
22	翼城县	583	E111°34' ~ 112°03', N35°23' ~ 35°52'	10.0 ~ 12.0	550	190	29.03 ± 0.74
23	新绛县	398	E110°39' ~ 111°18', N35°48' ~ 35°81'	13.8	496	194	24.77 ± 1.11
24	绛县	550 ~ 750	E110°24' ~ 110°48', N35°20' ~ 35°38'	11.4	630	190	23.81 ± 0.44
25	泽州县	650 ~ 1 000	E112°31' ~ 113°14', N35°12' ~ 35°42'	10.0 ~ 11.0	570	192.6	26.30 ± 0.55
26	万荣县	596	E110°25' ~ 110°59', N35°13' ~ 35°31'	13.0	500	190	24.26 ± 0.68
27	临猗县	400 ~ 600	E110°17' ~ 110°54', N34°58' ~ 35°18'	13.5	508.7	210	24.13 ± 0.27
28	芮城县	504	E110°36' ~ 110°48', N34°36' ~ 34°48'	14.0	600	200	25.16 ± 0.42

**2.8 不同产地酸枣仁脂肪酸的化学结构分析及相对含量测定** 采用 GC-MS 对山西 28 个不同产地酸枣仁中脂肪酸结构进行分析,共鉴定 24 种主要共有脂肪酸成分,平均占到总成分质量分数的 98.2%;酸枣仁脂肪酸主要以长链脂肪酸及萜烯类化合物为主。山西酸枣仁共有脂肪酸中不饱和脂肪酸较多,共有 13 个,其中多不饱和脂肪酸有 4 个,分别为 10,13-十八碳二烯酸、亚油酸、亚油酸乙酯、角鲨烯;而饱和脂肪酸类成分相对较少,共有 11 个。见表 2。

表 2 不同产地酸枣仁脂肪酸中的主要共有成分分析

Table 2 Analysis of major common components in fatty acids in *Ziziphi Spinosa* Semen from different areas

No.	$t_R$ /min	相对分子 质量	分子式	化合物	匹配度
1	3.249	228.37	$C_{14}H_{28}O_2$	12-甲基-十三烷酸	96
2	3.328	228.37	$C_{14}H_{28}O_2$	肉豆蔻酸	98
3	5.246	254.41	$C_{16}H_{30}O_2$	棕榈油酸	99
4	5.582	256.42	$C_{16}H_{32}O_2$	棕榈酸	98
5	6.714	268.43	$C_{17}H_{32}O_2$	10-十七碳烯酸	99
6	8.438	280.45	$C_{18}H_{32}O_2$	10,13-十八碳二烯酸	99
7	8.528	280.45	$C_{18}H_{32}O_2$	9,12-十八碳二烯酸	99
8	9.010	282.46	$C_{18}H_{34}O_2$	油酸	99
9	9.188	284.48	$C_{18}H_{36}O_2$	硬脂酸	99
10	9.513	308.50	$C_{20}H_{36}O_2$	亚油酸乙酯	99
11	9.581	310.51	$C_{20}H_{38}O_2$	油酸乙酯	99
12	10.069	296.49	$C_{19}H_{36}O_2$	10-十九碳烯酸	99
13	11.856	310.51	$C_{20}H_{38}O_2$	13-二十碳烯酸	99
14	12.228	312.53	$C_{20}H_{40}O_2$	花生酸	98
15	12.732	281.48	$C_{18}H_{35}NO$	油酸酰胺	99
16	13.093	283.49	$C_{18}H_{37}NO$	硬脂酸酰胺	95
17	13.827	326.56	$C_{21}H_{42}O_2$	二十一烷酸	99
18	15.305	338.57	$C_{22}H_{42}O_2$	芥酸	99
19	15.882	340.58	$C_{22}H_{44}O_2$	二十二烷酸	99
20	17.732	354.61	$C_{23}H_{46}O_2$	二十三烷酸	99
21	19.551	368.64	$C_{24}H_{48}O_2$	二十四酸	98
22	20.306	337.58	$C_{22}H_{43}NO$	芥酸酰胺	97
23	21.145	410.72	$C_{30}H_{50}$	角鲨烯	99
24	22.728	396.69	$C_{26}H_{52}O_2$	蜡酸	99

采用峰面积归一化法计算酸枣仁中脂肪酸类成分的相对质量分数,见表 3。结果发现产自临县和柳林县样品中脂肪酸类成分种类最多,都含有 23

个;而产自交口县和泽州县酸枣仁脂肪酸成分种类最少,都仅有 16 个。亚油酸(包括 10,13-十八碳二烯酸和 9,12-十八碳二烯酸)是山西产酸枣仁脂肪酸中最主要成分,其相对质量分数在 61.20% ~ 73.64%,平均值 68.94%。28 个产地中大同市、五台县、兴县、忻州市、静乐县、阳曲县、晋中市榆次区、汾阳县、永和县、屯留县、长治县、乡宁县、翼城县、新绛县、绛县、芮城县共 16 个县酸枣仁亚油酸相对质量分数高于平均值。山西产酸枣仁中饱和脂肪酸占比在 9.37% ~ 15.18%,平均值 12.15%;不饱和脂肪酸类成分,相对质量分数在 68.22% ~ 89.92%,平均值 82.71%。值得注意的是山西产酸枣仁中多不饱和脂肪酸类成分相对质量分数在 61.51% ~ 73.96%,平均值可达到脂肪酸总量的 69.22%。

**2.9 不同产地酸枣仁中脂肪酸的聚类分析** 采用 SPSS 22.0 软件对 28 个酸枣仁产地脂肪酸数据进行聚类分析,见图 2。结果发现在欧式距离系数 2.0 处,可将酸枣仁脂肪酸样品可划分为 7 个表征群, I 类包括大同市、静乐县、阳曲县、临县; II 类包括长治县和泽州县; III 类包括五台县、平定县、兴县、忻州市、孟县、交口县; IV 类包括昔阳县、万荣县、太谷县; V 类包括汾阳市、绛县、柳林县、屯留县、榆次区、永和县、临猗县、乡宁县、长子县; VI 类包括平遥县、翼城县、新绛县; VII 类包括芮城县。以欧式距离系数 5.0 处划分, I 类, II 类, III 类, IV 类, V 类可聚为一类, VI 类和 VII 可聚为一类。即平遥县、翼城县、新绛县、芮城县聚为一类,其余 24 个产地均较好地聚为一类,表明平遥县、翼城县、新绛县、芮城县 4 个产地酸枣仁样品与其他 24 个产地样品有较大差异。当临界值达到 25 时,所有产地酸枣仁样品聚为一类。

### 3 讨论

**3.1 产地分布对脂肪酸含量的影响** 本研究共收集了山西 28 个产地酸枣仁样品,基本覆盖山西主要行政区域。由于山西北部地区海拔和纬度相对较高,平均气温较低,酸枣分布较少,所以在山西北部北纬 39°以上地区只有 1 个采集点。本研究结果表明产自于吕梁和太行山区的酸枣仁脂肪酸含量相对较高,而产自于大同、忻州和晋中盆地的酸枣仁脂肪酸含量相对较低,提示海拔相对较高、降水量相对较少的山区环境可能更有利于酸枣仁脂肪酸的富集,这与山桐子、核桃等富含油脂的种子类植物有相似的富集规律<sup>[21-22]</sup>。另外,聚类分析结果表明,24 个产地明显聚为一类,9,12-十八碳二烯酸含量相对较高;其余 4 个产地聚为一类,10,13-十八碳二烯酸

表 3 不同产地酸枣仁中脂肪酸类成分的相对质量分数

Table 3 Relative contents of fatty acid compositions in Ziziphi Spinosae Semen from different producing areas

%

化学成分	大同市南郊区	五台县	兴县	忻州市忻府区	静乐县	孟县	阳曲县	临县	平定县	昔阳县	晋中市榆次区	太谷县	柳林县	汾阳市
12-甲基-十三烷酸	0.06	-	0.05	0.05	0.04	-	-	-	0.05	-	-	-	0.09	0.06
肉豆蔻酸	-	0.05	-	-	-	0.05	-	0.14	-	0.07	0.04	-	0.07	-
棕榈油酸	0.15	0.14	0.09	0.14	0.17	0.11	0.13	0.21	0.17	0.16	0.13	0.18	0.18	0.16
棕榈酸	6.72	6.07	5.63	4.75	5.88	5.98	4.87	7.57	5.81	7.03	4.80	6.71	6.71	6.21
10-十七碳烯酸	-	0.08	0.10	0.09	0.12	0.10	0.09	0.07	0.09	-	0.09	0.09	0.09	0.09
10,13-十八碳二烯酸	21.35	-	-	-	22.11	-	18.90	21.48	-	14.58	12.37	7.23	7.23	5.95
9,12-十八碳二烯酸	47.73	69.74	71.19	73.64	48.25	66.65	52.46	46.38	68.71	52.80	60.32	53.97	59.92	63.02
油酸	11.46	12.05	12.26	11.55	11.51	14.79	12.48	6.04	13.05	-	6.36	4.26	4.26	4.25
硬脂酸	3.42	3.58	2.93	2.61	2.73	3.13	2.89	3.72	3.08	3.77	2.87	3.36	3.36	3.48
亚油酸乙酯	0.08	0.07	0.14	0.08	0.06	0.08	0.09	0.07	0.07	0.36	0.04	0.05	0.05	0.04
油酸乙酯	0.06	0.07	0.11	0.06	0.07	0.07	0.09	0.10	0.08	0.49	0.03	0.05	0.05	0.05
10-十九烯酸	0.06	0.07	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06	0.10	0.07	0.24	0.06	0.09	0.09	0.06
13-二十烯酸	4.31	3.79	3.38	3.36	4.41	-	3.87	4.40	4.02	-	3.66	3.12	3.68	7.77
花生酸	1.41	1.37	1.13	0.89	1.17	1.38	1.21	1.47	1.21	1.37	1.10	1.39	1.39	1.40
油酸酰胺	0.22	0.20	0.30	0.19	0.28	0.25	0.18	1.09	0.31	0.25	0.28	0.34	0.34	0.28
硬脂酸酰胺	0.02	0.07	0.10	0.06	0.03	0.02	0.06	0.13	0.04	0.56	-	-	-	-
二十一烷酸	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	0.05	0.04
芥酸	0.10	0.09	0.08	-	-	0.11	-	0.11	-	0.11	0.10	0.14	0.14	0.09
二十二烷酸	1.24	1.13	0.93	0.92	1.17	1.22	1.12	1.18	1.08	1.32	1.04	1.41	1.41	1.24
二十三烷酸	0.08	0.07	0.05	0.06	0.08	0.07	0.06	0.09	0.09	0.08	0.08	0.10	0.10	0.07
肉豆蔻酸	0.62	0.53	0.39	0.45	0.66	0.55	0.51	0.69	0.54	0.64	0.53	0.64	0.64	0.61
芥酸酰胺	0.15	0.12	0.18	0.11	0.19	0.12	0.13	0.40	0.21	0.14	0.17	0.17	0.17	0.17
角鲨烯	0.19	0.16	0.17	0.24	0.21	0.15	0.24	0.35	0.25	0.22	0.19	0.26	0.26	0.25
蜡酸	0.11	0.09	0.06	0.08	0.13	0.08	0.08	0.14	0.10	0.11	0.09	0.10	0.10	0.11
不饱和脂肪酸	85.86	86.58	88.04	89.51	87.45	82.47	88.72	80.80	87.03	69.34	83.81	69.95	76.46	82.19
饱和脂肪酸	13.73	12.99	11.31	9.90	11.92	12.52	10.85	15.18	12.03	14.99	10.59	13.76	13.92	13.22
多不饱和脂肪酸	69.35	69.97	71.50	73.96	70.63	66.88	71.69	68.28	69.03	67.96	72.92	61.51	67.46	69.26
亚油酸	69.07	69.74	71.19	73.64	70.36	66.65	71.36	67.86	68.71	67.38	72.68	61.20	67.15	68.97
化学成分	平遥县	交口县	永和县	屯留县	长子县	长治县	乡宁县	翼城县	新绛县	绛县	泽州县	万荣县	临猗县	芮城县
12-甲基-十三烷酸	-	-	-	0.04	0.08	0.05	-	-	-	-	-	0.08	0.04	0.09
肉豆蔻酸	-	-	0.07	0.04	-	-	0.05	-	0.05	0.05	-	-	-	-
棕榈油酸	0.10	0.12	0.17	0.11	0.18	0.16	0.13	0.18	0.19	0.15	0.10	-	0.19	0.15
棕榈酸	4.63	5.08	5.68	7.32	6.51	6.33	5.68	4.72	4.86	5.69	5.45	6.71	5.94	6.53
10-十七碳烯酸	0.09	0.10	0.09	0.04	0.08	0.11	0.08	-	0.07	0.10	0.08	0.01	0.11	0.01
10,13-十八碳二烯酸	57.10	-	6.84	8.76	-	29.06	11.08	59.75	63.42	5.02	28.98	12.94	4.62	44.05
9,12-十八碳二烯酸	10.25	64.96	64.72	61.13	65.47	42.15	59.65	9.83	5.61	66.33	37.24	55.56	63.81	26.11
油酸	18.38	21.20	12.53	6.85	1.67	11.36	13.52	15.98	6.97	4.95	19.14	-	11.21	1.84
硬脂酸	2.62	3.04	2.89	3.62	3.52	3.10	2.63	2.45	2.47	2.73	2.34	2.89	2.88	3.57

续表 3

化学成分	平遥县	交口县	永和县	屯留县	长子县	长治县	乡宁县	翼城县	新绛县	绛县	泽州县	万荣县	临猗县	芮城县
亚油酸乙酯	0.06	0.05	0.12	0.11	0.07	0.08	-	0.08	0.06	0.13	0.08	-	0.10	-
油酸乙酯	0.07	0.04	0.13	-	0.05	0.06	0.04	0.07	0.05	0.13	0.06	0.12	0.08	0.07
10-十九烯酸	0.05	0.02	0.05	0.14	0.06	0.06	0.05	0.02	-	0.07	-	0.06	0.06	0.07
13-二十烯酸	3.29	2.36	3.33	4.97	-	3.63	3.46	-	3.47	4.58	-	-	-	4.28
花生酸	1.03	1.09	0.97	1.56	1.48	1.23	1.07	0.92	0.99	1.21	1.05	1.31	1.15	1.39
油酸酰胺	0.14	0.19	0.37	0.21	0.31	0.20	0.19	0.55	0.41	0.31	0.34	0.27	0.24	0.29
硬脂酸酰胺	0.01	-	-	-	0.05	0.05	0.02	-	0.04	-	-	0.03	0.02	0.03
二十一烷酸	0.03	0.04	0.03	0.04	0.05	0.03	0.03	-	-	0.04	-	0.04	0.04	0.04
芥酸	0.09	-	0.08	0.11	-	-	-	-	-	0.14	-	-	0.09	-
二十二烷酸	0.94	0.87	0.78	1.48	1.28	1.02	0.97	0.77	0.78	1.24	0.99	1.10	1.02	1.07
二十三烷酸	0.06	0.06	0.06	0.08	0.09	0.06	0.07	0.06	0.06	0.08	0.06	0.09	0.09	0.10
肉豆蔻酸	0.44	0.35	0.42	0.67	0.61	0.48	0.46	0.38	0.45	0.63	0.48	0.62	0.51	0.63
芥酸酰胺	0.08	-	-	0.12	0.18	0.12	0.12	0.25	0.22	0.18	-	0.13	0.17	0.12
角鲨烯	0.23	-	0.14	0.26	0.15	0.25	0.18	0.18	0.13	0.24	0.13	0.19	0.13	0.29
蜡酸	0.07	-	0.08	0.11	0.10	0.08	0.08	0.07	0.08	0.11	0.09	0.12	0.09	0.11
不饱和脂肪酸	89.92	89.05	88.57	82.82	68.22	87.25	88.51	86.89	80.60	82.32	86.15	69.30	80.79	77.28
饱和脂肪酸	9.83	10.54	10.96	14.96	13.76	12.44	11.07	9.37	9.78	11.78	10.45	13.00	11.77	13.56
多不饱和脂肪酸	67.64	65.01	71.82	70.26	65.69	71.54	70.91	69.84	69.22	71.72	66.43	68.69	68.66	70.45
亚油酸	67.35	64.96	71.56	69.90	65.47	71.21	70.73	69.59	69.03	71.34	66.22	68.50	68.43	70.16

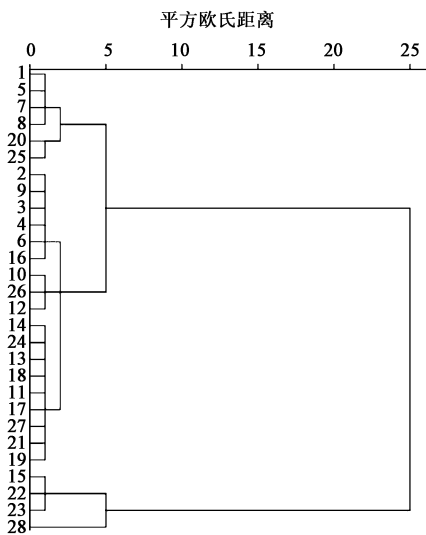


图 2 酸枣仁中 24 种主要脂肪酸类成分的聚类分析  
Fig. 2 Cluster analysis of 24 main fatty acids in Ziziphi Spinosa Semen

含量相对较高。9, 12-十八碳二烯酸和 10, 13-十八碳二烯酸为亚油酸的同分异构体, 因此从另一个角度也表明山西不同产地酸枣仁脂肪酸类成分的相似度较高。

### 3.2 山西酸枣仁脂肪酸营养保健功能 本研究表

明山西产酸枣仁中不饱和脂肪酸相对含量较高(平均值 82.71%), 平均值高于文献已报道的其他省区<sup>[23]</sup>。不饱和脂肪酸是人体所需重要的营养成分, 是所有细胞膜的重要成分, 其含量和种类决定了脂肪酸类成分的药理作用及营养保健功能<sup>[24]</sup>。其中亚油酸是酸枣仁中相对质量分数最高(68.94%)的不饱和脂肪酸, 其含量高于具有良好保健作用的橄榄油(5.92% ~ 11.10%)<sup>[25]</sup>, 沙棘籽油(32.75%)<sup>[26]</sup>和玉米油(31.66%)<sup>[27]</sup>等。已有研究表明亚油酸具有促进新陈代谢、调节内分泌、减缓衰老、软化心脑血管、促进血液循环、降脂降压等重要作用, 其被誉为“血管清道夫”<sup>[28]</sup>。因此, 含有丰富不饱和脂肪酸类成分的山西酸枣仁具有良好开发价值。鉴于此, 酸枣仁中脂肪酸类成分也与其有效性密切相关, 是其可能的主要药效物质基础, 脂肪酸类成分也应作为酸枣仁质量控制的指标性成分之一。

综上所述, 本研究基本阐明山西酸枣仁脂肪酸类成分得率、脂肪酸结构类型及其相对质量分数, 利用聚类分析方法比较了山西产酸枣仁脂肪酸类成分差异, 为全面评价山西酸枣仁质量、合理制定酸枣仁药材生产区划、深入开发酸枣仁脂肪酸类成分的

营养保健功能等提供一定的科学信息和实验依据。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 366-367.
- [2] 朱红霞, 胡学军. 中药治疗失眠的现代用药规律研究[J]. 中华中医药学刊, 2008, 26(4): 775-776.
- [3] 张炳文, 郝征红, 王建军, 等. 对药食两用生物资源研发的创新思路探讨[J]. 食品科学, 2005, 26(9): 579-583.
- [4] WANG Y, DING B, LUO D, et al. New triterpene glycosides from *Ziziphi Spinosae Semen*[J]. *Fitoterapia*, 2013, 90: 185-191.
- [5] 陈科先, 赵丽梅, 嵇长久, 等. 酸枣仁中的黄酮碳苷类成分研究[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(8): 1503-1507.
- [6] MA Y, HAN H, Nam S Y, et al. Cyclopeptide alkaloid fraction from *Zizyphi Spinosi Semen* enhances pentobarbital-induced sleeping behaviors [J]. *J Ethnopharmacol*, 2008, 117(2): 318-324.
- [7] Yoon J I, Al-Reza S M, KANG S C. Hair growth promoting effect of *Zizyphus jujuba* essential oil[J]. *Food Chem Toxicol*, 2010, 48(5): 1350-1354.
- [8] 韩俊伟. 酸枣仁油对昆明种小鼠睡眠作用的研究[J]. 中国药物与临床, 2011, 11(6): 668-669.
- [9] 吴尚霖, 袁秉祥, 马志义. 酸枣仁油对小鼠学习记忆的影响[J]. 中草药, 2001, 32(3): 246-247.
- [10] 王少敏, 李萍, 赵明强. 生物化学发光法测定酸枣仁的抗氧化活性[J]. 中草药, 2003, 34(5): 36-38.
- [11] Alreza S M. Anti-inflammatory activity of seed essential oil from *Zizyphus jujuba*[J]. *Food Chem Toxicol*, 2009, 48(2): 639-643.
- [12] 赵启铎, 舒乐新, 王颖, 等. 酸枣仁油对行为绝望小鼠模型的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(18): 190-192.
- [13] 陶弘景. 名医别录(辑校本)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 42.
- [14] 闫艳, 杜晨晖, 李小菊, 等. HPLC-DAD-ELSD 法同时测定酸枣仁中斯皮诺素, 酸枣仁皂苷 A 和 B 的含量[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(1): 30-33.
- [15] Schauer N, Steinhäuser D, Strelkov S, et al. GC-MS libraries for the rapid identification of metabolites in complex biological samples [J]. *FEBS Lett*, 2005, 579(6): 1332-1337.
- [16] 蔡瑾瑾, 陈璐. GC-MS 分析王不留行、决明子、酸枣仁炒制前后脂肪油成分的变化[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(15): 31-34.
- [17] 丁健, 关莹, 阮成江, 等. 沙棘果油提取工艺的正交试验优化及其脂肪酸组分测定[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 13-18.
- [18] LI Y J, BI K S, LIANG X M, et al. Analysis of fatty oil in *Semen Ziziphi Spinosae* by capillary gas chromatography [J]. *J Chromatogr Sci*, 2003, 41(1): 41-43.
- [19] WANG F, LIU X, CHEN Y, et al. Characterization of fatty oil of *Zizyphi Spinosi Semen* obtained by supercritical fluid extraction [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2011, 88(4): 467-472.
- [20] 韦卓纯, 姚志红, 王其意, 等. UPLC 结合化学计量学方法的肿节风指纹图谱研究[J]. 中草药, 2015, 46(6): 895-900.
- [21] 包杰, 陈凤香. 不同产地山桐子果含油率和脂肪酸组成分析[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(5): 35-36.
- [22] 倪亚兰, 辜夕容, 邓雪梅, 等. 海拔对巫山竹贤核桃果实表型和油脂品质的影响[J]. 中国油脂, 2017, 42(2): 135-140.
- [23] 吴和珍, 陈婧, 杨艳芳, 等. 超临界二氧化碳萃取酸枣仁油的指纹图谱研究[J]. 中国医院药学杂志, 2007, 27(1): 24-27.
- [24] 张永刚, 印遇龙, 黄瑞林, 等. 多不饱和脂肪酸的营养作用及其基因表达调控[J]. 食品科学, 2006, 27(1): 273-277.
- [25] 汤富彬, 沈丹玉, 刘毅华, 等. 油茶籽油和橄榄油中主要化学成分分析[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(7): 108-113.
- [26] 薄海波, 秦榕. 沙棘果油与沙棘籽油脂肪酸成分对比研究[J]. 食品科学, 2008, 29(5): 378-381.
- [27] 龙正海. 玉米油化学成分及其抗氧化性能研究[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(2): 68-70.
- [28] 衣丹, 李光友, 刘发义, 等. 共轭亚油酸对血管内皮细胞的保护作用[J]. 中国海洋药物, 2009, 28(1): 17-19.

[责任编辑 刘德文]