

青海不同产地唐古特大黄的脂肪酸成分及其主成分分析

孙胜男^{1,2}, 叶润蓉¹, 卢学峰¹, 周玉碧¹, 舍莉萍^{1,2}, 彭敏^{1,①}

(1. 中国科学院西北高原生物研究所 青海省青藏高原特色生物资源重点实验室, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用柱前衍生高效液相色谱-荧光检测法(HPLC-FLD)对来源于青海省甘德、达日、班玛、玛沁、同德和祁连6个县15个样地的唐古特大黄(*Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf.)地下部分的脂肪酸成分进行了检测和分析,并在此基础上对脂肪酸成分进行了主成分分析。结果显示:从各产地唐古特大黄中均检测出15种脂肪酸成分,包括12种饱和脂肪酸(即癸酸、十一酸、十二酸、十四酸、十五酸、棕榈酸、硬脂酸、二十酸、二十一酸、二十二酸、二十三酸和二十四酸)和3种不饱和脂肪酸(即亚麻酸、亚油酸和油酸),其中,饱和脂肪酸中棕榈酸含量最高,不饱和脂肪酸中亚油酸含量最高。不同产地唐古特大黄的总脂肪酸含量为2.38~54.22 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,其中不饱和脂肪酸占17.31%~48.97%;各脂肪酸成分存在明显的地域性差异,产自玛沁县MQ1样地的样品中总脂肪酸含量最高,产自祁连县QL2样地的样品中不饱和脂肪酸所占比例最高。主成分分析结果显示:前3个主成分的累计贡献率较高,达到87.387%,其中特征向量较大的脂肪酸均为偶数长碳链脂肪酸(碳原子数大于12),表明偶数长碳链脂肪酸为唐古特大黄的特征性脂肪酸成分。综合分析结果表明:青海省不同地域复杂多变的地理和气候条件可能是造成唐古特大黄脂肪酸组成及含量差异的主要因素。

关键词: 唐古特大黄; 脂肪酸成分; HPLC-FLD; 柱前衍生; 主成分分析

中图分类号: Q946.1; R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2015)01-0048-06

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2015.01.07

Analyses on fatty acid composition in *Rheum tanguticum* from different locations in Qinghai and its principal component analysis SUN Shengnan^{1,2}, YE Runrong¹, LU Xuefeng¹, ZHOU Yubi¹, SHE Liping^{1,2}, PENG Min^{1,①} (1. Qinghai Key Laboratory of Qinghai-Tibet Plateau Biological Resources, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2015, 24(1): 48-53

Abstract: Fatty acid composition in under-ground part of *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf. from fifteen plots of six counties of Gande, Dari, Banma, Maqin, Tongde and Qilian in Qinghai Province were determined and analyzed by the method of high performance liquid chromatography-fluorescence detection (HPLC-FLD) with pre-column derivatization, and on this basis, principal component analysis on fatty acid composition was carried out. The results show that all of fifteen fatty acids are detected in *R. tanguticum* from different locations, which includes twelve saturated fatty acids (viz. decanoic acid, undecanoic acid, dodecanoic acid, myristic acid, pentadecanoic acid, palmitic acid, octadecanoic acid, arachidic acid, heneicosylic acid, docosanoic acid, tricosanoic acid and tetracosanoic acid) and three unsaturated fatty acids (viz. linolenic acid, linoleic acid and oleic acid). In which, palmitic acid content is the highest in saturated fatty acids, and linoleic acid content is the highest in unsaturated fatty acids. The content of total fatty acids in *R. tanguticum* from different locations is 2.38-54.22 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, in which, unsaturated fatty acids account for 17.31%-48.97%. There is an obvious regional difference

收稿日期: 2014-04-17

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAC08B06)

作者简介: 孙胜男(1988—),女,山东威海人,博士研究生,主要从事植物资源品质评价的相关研究。

①通信作者 E-mail: pengmin@nwipb.cas.cn

in fatty acid compositions. The content of total fatty acids in sample from MQ1 plot of Maqin County is the highest, and the proportion of unsaturated fatty acids in sample from QL2 plot of Qilian County is the highest. The result of principal component analysis shows that accumulative contribution rate of the first three principal components is high with a value of 87.387%, in which, fatty acids with high eigenvector are all even number and long carbon chain fatty acids (with carbon atom number being higher than 12), meaning that even number and long carbon chain fatty acids are characteristic fatty acid composition of *R. tanguticum*. Comprehensive analysis result indicates that complex and changeable climate and geographical conditions of different regions in Qinghai Province are probably the main factors to cause differences in composition and content of fatty acids in *R. tanguticum*.

Key words: *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf.; fatty acid composition; HPLC-FLD; pre-column derivatization; principal component analysis

唐古特大黄(*Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf.)又名鸡爪大黄,为蓼科(Polygonaceae)大黄属(*Rheum* Linn.)多年生高大草本植物,主要分布于海拔2 300~4 200 m的林缘、林下沟谷或灌丛地带^[1]。唐古特大黄为中药材大黄的原植物之一,青海省是其著名的道地药材产区。大黄的药用历史悠久,具有泻下攻积、清热泻火、凉血解毒、逐瘀通经、利湿退黄等功效^[2]。已有的研究表明:大黄属植物含有多种化学成分,但主要集中在蒽醌类、鞣质类、二苯乙烯类及苯丁酮类等药用活性成分^[3-5]。

脂肪酸广泛分布于动植物体内,在机体能量供应方面具有重要作用,其中,不饱和脂肪酸因具有调节血脂、降低血糖、增强免疫力等功能更受到人们的日益重视^[6]。迄今为止,仅见在进行大黄挥发油组分测定时有部分脂肪酸成分的研究报道^[7-8],并未见针对其脂肪酸成分的详细分析报道。因此,对大黄脂肪酸成分进行系统分析对于大黄资源的充分利用具有重要意义。

目前,一般采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)测定植物的脂肪酸成分,该方法效率高、应用范围较广,但存在灵敏度欠佳、重现性不理想等缺点^[9];相较而言,采用高效液相色谱-荧光检测法(HPLC-FLD)分析植物的脂肪酸成分则具有较高的灵敏度和稳定性^[10]。鉴于此,作者以苯并[b]吡啶酮-5-乙基对甲苯磺酸酯(BAETS)^[11]作为标记分子,采用柱前衍生HPLC-FLD法对来源于青海省甘德、达日、班玛、玛沁、同德和祁连6个县15个样地的唐古特大黄的脂肪酸成分进行了测定和分析,采用主成分分析法研究了其特征性脂肪酸成分,并对脂肪酸含量的地域性差异进行了初步探讨,以期对唐古特大黄的化学成分研究及其资源的深度开发和合理利用提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料

于2011年10月在唐古特大黄的自然分布区青海省甘德县、达日县、班玛县、玛沁县、同德县和祁连县分别选取2、5、2、2、1和3个样地,共15个样地;各样地均挖取5株大黄植株的根及根茎部分,洗净、烘干、混合,粉碎并过80目筛,备用。原植物标本经中国科学院西北高原生物研究所卢学峰副研究员鉴定。

主要仪器有Agilent 1100型高效液相色谱仪(美国Agilent公司)、Hypersil BDS C₈色谱柱(200 mm × 4.6 mm, 5 μm, Dalian Elite)、KQ118型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)和BF2000型氮气吹干仪(北京八方世纪科技有限公司)。主要试剂有15种饱和脂肪酸标准品(购自上海试剂厂),4种不饱和脂肪酸标准品(购自Sigma公司),光谱纯乙腈(购自Sigma公司),超纯水,乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和K₂CO₃等试剂均为分析纯,衍生试剂BAETS由曲阜师范大学生命有机分析重点实验室合成。

1.2 方法

1.2.1 HPLC分析条件 荧光激发和发射波长分别为272和505 nm;柱温30℃;流速1.0 mL·min⁻¹;进样量10 μL。流动相A为体积分数5%的乙腈溶液,流动相B为纯乙腈。梯度洗脱程序为:0~25 min, 50%~90% A; 25~28 min, 90%~92% A; 28~30 min, 92%~100% A; 30~40 min, 100% A。脂肪酸标准品衍生物的质谱定性参照文献^[10]确定。

1.2.2 脂肪酸标准品混合液的制备和标准曲线的绘制 分别称取一定质量的各脂肪酸标准品,加入相应体积的纯乙腈并摇匀,制成浓度为0.01 mol·L⁻¹的单一脂肪酸标准品溶液;将15个单一的脂肪酸标准品

溶液混合并稀释成浓度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的脂肪酸标准品混合液,逐级稀释 2、4、8、16 和 32 倍,备用。

称取适量的 BAETS,用纯乙腈制成浓度为 $0.03 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的衍生试剂溶液;向装有约 20 mg 无水 K_2CO_3 粉末的安瓿瓶中依次加入 40 μL 稀释后的系列浓度脂肪酸标准品混合液、200 μL DMF 和 200 μL 衍生试剂溶液,封口后置于 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中反应 30 min;冷却后加入体积分数 30% 乙腈溶液并稀释至 1 mL,摇匀后进行 HPLC 分析。以峰面积为自变量 x 、进样浓度为因变量 y 进行线性回归分析,得到各脂肪酸标准品的线性回归方程,结果表明各脂肪酸均在 $0.125 \sim 4.000 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内存在线性关系,相关系数均高于 0.998 3。

1.2.3 样品溶液的制备和分析 分别称取 50 mg 各样地的唐古特大黄样品粉末,准确加入 5 mL 无水乙醇,在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下超声(功率 70 W)提取 2 h 并浸泡过夜;室温下于 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 40 min;取 1 mL 上清液,用氮气吹干后按照上述方法进行衍生化处理,并采用上述色谱条件进行 HPLC 分析。分别记录各样品的峰面积并根据各脂肪酸的线性回归方程计算每个样品中各个脂肪酸成分的含量。

1.3 方法学考察

1.3.1 精密度实验 取经过衍生化的脂肪酸标准品混合液($0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),采用上述色谱条件连续进样 6 次。各脂肪酸峰面积的 RSD 值为 $0.29\% \sim 2.32\%$,说明该分析方法精密度良好。

1.3.2 重复性实验 取来源于甘德县 GD1 样地的唐古特大黄样品 3 份,分别按上述方法制备样品溶液,并采用上述色谱条件进行 HPLC 分析。各脂肪酸峰面积的 RSD 值为 $0.95\% \sim 7.36\%$,说明该分析方法重复性较好。

1.3.3 稳定性实验 取经过衍生化的甘德县 GD1 样地唐古特大黄样品溶液,分别于室温下放置 0、16、24 和 48 h 后采用上述色谱条件进行 HPLC 分析。经计算,放置 0、16 和 24 h 后各脂肪酸成分的 RSD 值小于 5.83% ,而放置 0、24 和 48 h 后各脂肪酸成分的 RSD 值小于 7.22% ,说明该溶液日内和日间的稳定性均较差,应该在经过衍生化处理后立刻进行 HPLC 分析。

1.3.4 加样回收率实验 称取来源于甘德县 GD1 样地的唐古特大黄样品 3 份,分别按上述方法制备样品溶液,并按照上述方法进行衍生化处理后,准确加入 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 脂肪酸标准品混合溶液 100 μL ,采用

上述色谱条件进行 HPLC 分析。各脂肪酸成分的加样回收率为 $85.28\% \sim 105.27\%$, RSD 值为 $0.90\% \sim 2.79\%$ 。

1.4 数据统计分析

采用 EXCEL 2010 软件进行各脂肪酸成分的含量计算和相关数据的整理,并采用 PC-ORD 5.0 统计分析软件对不同产地唐古特大黄的各脂肪酸成分含量进行主成分分析。

2 结果和分析

2.1 HPLC 检测结果分析

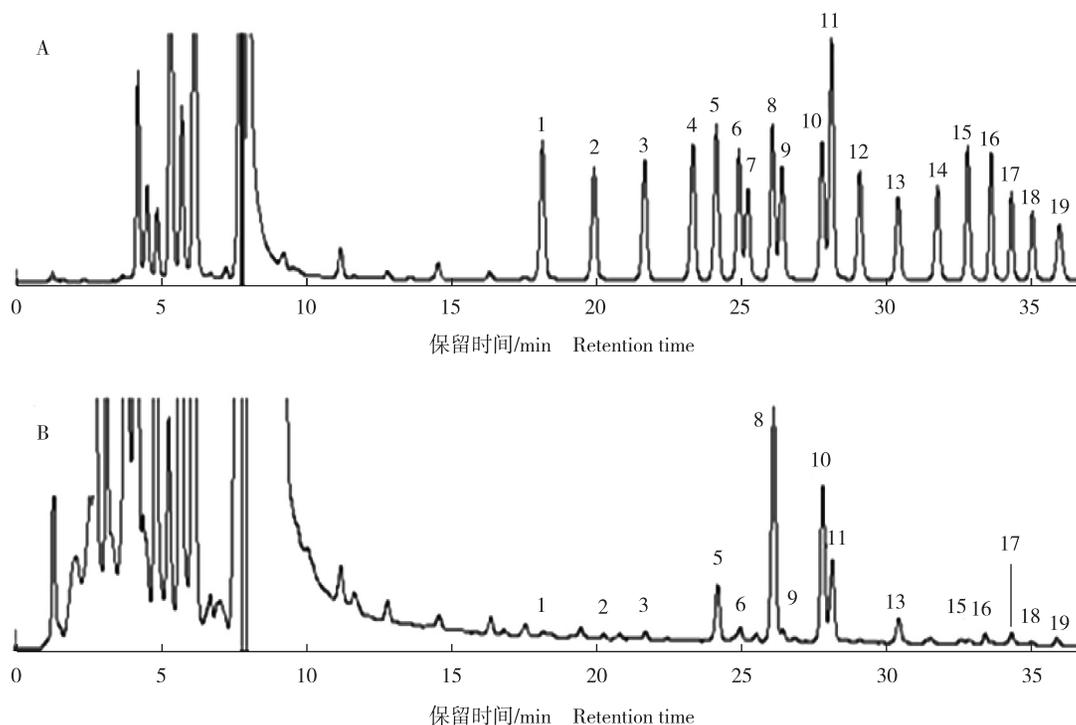
采用 HPLC 法对 19 个脂肪酸标准品混合液和唐古特大黄样品中的脂肪酸成分进行了测定分析,结果表明:脂肪酸标准品混合液中的 19 个脂肪酸分离效果较好(图 1-A),唐古特大黄样品中的脂肪酸成分分离效果也较好,与脂肪酸标准品混合液的 HPLC 图谱比较,共检测出 15 个脂肪酸成分(图 1-B)。

2.2 不同产地唐古特大黄中脂肪酸成分的比较

不同产地唐古特大黄中脂肪酸成分含量的比较结果见表 1。检测结果表明:从来源于不同样地的唐古特大黄样品中均检测出癸酸、十一酸、十二酸、十四酸、十五酸、棕榈酸、硬脂酸、二十酸、二十一酸、二十二酸、二十三酸和二十四酸 12 种饱和脂肪酸以及亚麻酸、亚油酸和油酸 3 种不饱和脂肪酸,仅十三酸、花生四烯酸、十七酸和十九酸未检出。

由表 1 可见:来源于 15 个样地的唐古特大黄样品中总脂肪酸含量为 $2.38 \sim 54.22 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,其中,总饱和脂肪酸含量为 $1.71 \sim 29.07 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,总不饱和脂肪酸含量为 $0.67 \sim 25.15 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,总不饱和脂肪酸含量占总脂肪酸含量的 $17.31\% \sim 48.97\%$ 。含量较高的脂肪酸依次是亚油酸、棕榈酸、亚麻酸、硬脂酸,平均含量均高于 $1.00 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,这 4 种脂肪酸的总含量占总脂肪酸含量的 65.44% ;癸酸的平均含量最低,仅为 $0.19 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

由表 1 还可见:唐古特大黄样品中的各脂肪酸成分含量在不同样地间差异较大。变幅最大的为亚油酸,变异系数达 114.77% ;变幅最小的为二十一酸,变异系数为 44.70% 。来源于玛沁县 MQ1 样地的唐古特大黄样品的总脂肪酸含量最高,为 $54.22 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;来源于祁连县 QL2 样地的唐古特大黄样品中总不饱和脂肪酸含量所占比例最高,达 48.97% 。



1: 癸酸 Decanoic acid; 2: 十一酸 Undecanoic acid; 3: 十二酸 Dodecanoic acid; 4: 十三酸 Tridecanoic acid; 5: 亚麻酸 Linolenic acid; 6: 十四酸 Myristic acid; 7: 花生四烯酸 Arachidonic acid; 8: 亚油酸 Linoleic acid; 9: 十五酸 Pentadecanoic acid; 10: 棕榈酸 Palmitic acid; 11: 油酸 Oleic acid; 12: 十七酸 Heptadecanoic acid; 13: 硬脂酸 Octadecanoic acid; 14: 十九酸 Nonadecanoic acid; 15: 二十酸 Arachidic acid; 16: 二十一酸 Heneicosoylic acid; 17: 二十二酸 Docosanoic acid; 18: 二十三酸 Tricosanoic acid; 19: 二十四酸 Tetracosanoic acid.

图1 脂肪酸标准品混合液(A)及唐古特大黄样品(B)中脂肪酸成分的HPLC图谱
Fig. 1 HPLC chromatograms of fatty acid compositions in fatty acid standard mixture solution (A) and in sample of *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf. (B)

表1 青海省不同产地唐古特大黄样品中脂肪酸成分含量的比较
Table 1 Comparison on content of fatty acid composition in *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf. from different locations of Qinghai Province

| 产地 ¹⁾ Location ¹⁾ | 各脂肪酸成分的含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-12)$ Content of different fatty acid compositions ²⁾ | | | | | | | | |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|
| | DEA | UNA | DOA | LIA | MYA | LA | PEA | PAA | OLA |
| GD1 | 0.05 | 0.07 | 0.39 | 0.41 | 0.07 | 1.32 | 0.10 | 1.58 | 0.06 |
| GD2 | 0.13 | 0.28 | 0.26 | 1.17 | 0.59 | 4.18 | 0.47 | 4.43 | 0.23 |
| DR1 | 0.46 | 0.84 | 0.31 | 1.53 | 0.41 | 5.43 | 0.42 | 4.93 | 0.37 |
| DR2 | 0.07 | 0.36 | 0.15 | 0.37 | 0.15 | 1.61 | 0.13 | 1.37 | 0.09 |
| DR3 | 0.22 | 0.69 | 0.13 | 0.65 | 0.09 | 2.11 | 0.19 | 1.66 | 0.14 |
| DR4 | 0.04 | 0.07 | 0.03 | 0.15 | 0.03 | 0.49 | 0.05 | 0.72 | 0.03 |
| DR5 | 0.06 | 0.32 | 0.21 | 0.64 | 0.18 | 2.20 | 0.23 | 1.49 | 0.10 |
| BM1 | 0.20 | 1.57 | 0.12 | 0.26 | 0.13 | 1.16 | 0.72 | 1.52 | 0.11 |
| BM2 | 0.28 | 0.35 | 0.17 | 0.98 | 0.26 | 4.18 | 0.27 | 3.71 | 0.25 |
| MQ1 | 0.21 | 0.34 | 0.61 | 4.75 | 1.21 | 19.52 | 0.84 | 13.26 | 0.88 |
| MQ2 | 0.02 | 0.08 | 0.05 | 0.66 | 0.09 | 1.96 | 0.10 | 1.28 | 0.09 |
| TD1 | 0.18 | 0.39 | 0.30 | 2.31 | 0.60 | 8.37 | 0.43 | 5.91 | 0.86 |
| QL1 | 0.55 | 0.64 | 0.18 | 0.79 | 0.49 | 3.04 | 0.40 | 3.29 | 0.38 |
| QL2 | 0.35 | 0.73 | 0.18 | 1.72 | 0.28 | 5.50 | 0.28 | 2.78 | 0.42 |
| QL3 | 0.02 | 0.08 | 0.06 | 0.39 | 0.08 | 1.15 | 0.04 | 0.92 | 0.04 |
| M | 0.19 | 0.45 | 0.21 | 1.12 | 0.31 | 4.15 | 0.31 | 3.26 | 0.27 |
| CV/% | 86.15 | 87.72 | 71.43 | 104.67 | 101.02 | 114.77 | 76.47 | 97.99 | 101.80 |

续表1 Table 1 (Continued)

| 产地 ¹⁾ Location ¹⁾ | 各脂肪酸成分的含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-12)$ Content of different fatty acid compositions ²⁾ | | | | | | | | |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| | OCA | ARA | HEA | DA | TRA | TEA | Ts | Tu | T |
| GD1 | 0.99 | 0.08 | 0.19 | 0.34 | 0.25 | 0.11 | 4.22 | 1.79 | 6.01 |
| GD2 | 1.41 | 0.59 | 1.04 | 0.35 | 0.54 | 0.36 | 10.45 | 5.58 | 16.03 |
| DR1 | 1.47 | 0.31 | 1.07 | 1.17 | 0.38 | 0.87 | 12.64 | 7.33 | 19.97 |
| DR2 | 0.41 | 0.28 | 0.83 | 0.28 | 0.23 | 0.38 | 4.64 | 2.07 | 6.71 |
| DR3 | 0.35 | 0.26 | 0.59 | 0.82 | 0.45 | 0.63 | 6.08 | 2.90 | 8.98 |
| DR4 | 0.25 | 0.07 | 0.15 | 0.11 | 0.08 | 0.11 | 1.71 | 0.67 | 2.38 |
| DR5 | 0.48 | 0.39 | 0.98 | 0.30 | 0.37 | 0.59 | 5.60 | 2.94 | 8.54 |
| BM1 | 0.94 | 0.22 | 0.72 | 0.28 | 0.26 | 0.63 | 7.31 | 1.53 | 8.84 |
| BM2 | 1.31 | 0.42 | 1.07 | 1.05 | 0.47 | 0.73 | 10.09 | 5.41 | 15.50 |
| MQ1 | 4.28 | 0.51 | 1.41 | 2.78 | 1.31 | 2.31 | 29.07 | 25.15 | 54.22 |
| MQ2 | 0.52 | 0.42 | 0.61 | 1.09 | 0.99 | 1.37 | 6.62 | 2.71 | 9.33 |
| TD1 | 2.05 | 0.64 | 1.57 | 2.33 | 0.67 | 1.72 | 16.79 | 11.54 | 28.33 |
| QL1 | 1.34 | 0.25 | 1.10 | 0.99 | 0.55 | 1.17 | 10.95 | 4.21 | 15.16 |
| QL2 | 0.54 | 0.30 | 0.78 | 0.91 | 0.38 | 0.45 | 7.96 | 7.64 | 15.60 |
| QL3 | 0.34 | 0.42 | 0.95 | 0.31 | 0.33 | 0.36 | 3.91 | 1.58 | 5.49 |
| M | 1.11 | 0.34 | 0.87 | 0.87 | 0.48 | 0.79 | 9.19 | 5.54 | 14.73 |
| CV/% | 92.33 | 47.79 | 44.70 | 88.80 | 64.70 | 78.54 | 73.11 | 111.40 | 86.80 |

¹⁾ GD: 甘德县 Gande County; DR: 达日县 Dari County; BM: 班玛县 Banma County; MQ: 玛沁县 Maqin County; TD: 同德县 Tongde County; QL: 祁连县 Qilian County; M: 平均值 Mean; CV: 变异系数 Coefficient of variation.

²⁾ DEA: 癸酸 Decanoic acid; UNA: 十一酸 Undecanoic acid; DOA: 十二酸 Dodecanoic acid; LIA: 亚麻酸 Linolenic acid; MYA: 十四酸 Myristic acid; LA: 亚油酸 Linoleic acid; PEA: 十五酸 Pentadecanoic acid; PAA: 棕榈酸 Palmitic acid; OLA: 油酸 Oleic acid; OCA: 硬脂酸 Octadecanoic acid; ARA: 二十酸 Arachidic acid; HEA: 二十一酸 Heneicosylic acid; DA: 二十二酸 Docosanoic acid; TRA: 二十三酸 Tricosanoic acid; TEA: 二十四酸 Tetracosanoic acid; Ts: 总饱和脂肪酸 Total saturated fatty acids; Tu: 总不饱和脂肪酸 Total unsaturated fatty acids; T: 总脂肪酸 Total fatty acids.

2.3 唐古特大黄中脂肪酸成分的主成分分析

以15个样地的唐古特大黄样品为样本单元、15个脂肪酸成分含量为变量进行主成分分析,结果见表2。结果显示:前3个主成分的累计贡献率达到87.387%,说明这3个主成分可以基本反映唐古特大黄样品中所有脂肪酸成分的信息。其中,第1主成分

的贡献率达67.673%,说明该主成分可解释总信息量的三分之二,特征向量较大的是十二酸、亚麻酸、十四酸、亚油酸、棕榈酸、硬脂酸,均为偶数碳链脂肪酸,且均为长碳链脂肪酸(碳原子数大于12);第2和第3主成分的贡献率分别为12.450%和7.264%,二者特征向量最大的分别为二十三酸和二十酸。

表2 青海产唐古特大黄脂肪酸成分含量的主成分分析¹⁾Table 2 Principal component analysis on content of fatty acid composition in *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf. from Qinghai Province¹⁾

| 主成分 Principal component | 各指标的特征向量 Eigenvector of different indexes | | | | | | | | |
|----------------------------|-------------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | DEA | UNA | DOA | LIA | MYA | LA | PEA | PAA | OLA |
| 1 | 0.161 | -0.052 | 0.932 | 0.831 | 0.820 | 0.851 | 0.632 | 0.875 | 0.664 |
| 2 | 0.061 | -0.055 | 0.110 | 0.400 | 0.308 | 0.401 | 0.218 | 0.353 | 0.355 |
| 3 | 0.042 | -0.044 | 0.071 | 0.272 | 0.378 | 0.249 | 0.238 | 0.274 | 0.385 |

| 主成分 Principal component | 各指标的特征向量 Eigenvector of different indexes | | | | | | | E | R/% | AR/% |
|----------------------------|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|--------|--------|------|
| | OCA | ARA | HEA | DA | TRA | TEA | | | | |
| 1 | 0.869 | 0.228 | 0.378 | 0.591 | 0.462 | 0.455 | 142.114 | 67.673 | 67.673 | |
| 2 | 0.368 | 0.281 | 0.230 | 0.614 | 0.817 | 0.783 | 26.144 | 12.450 | 80.123 | |
| 3 | 0.225 | 0.914 | 0.810 | 0.304 | 0.292 | 0.313 | 15.255 | 7.264 | 87.387 | |

¹⁾ DEA: 癸酸 Decanoic acid; UNA: 十一酸 Undecanoic acid; DOA: 十二酸 Dodecanoic acid; LIA: 亚麻酸 Linolenic acid; MYA: 十四酸 Myristic acid; LA: 亚油酸 Linoleic acid; PEA: 十五酸 Pentadecanoic acid; PAA: 棕榈酸 Palmitic acid; OLA: 油酸 Oleic acid; OCA: 硬脂酸 Octadecanoic acid; ARA: 二十酸 Arachidic acid; HEA: 二十一酸 Heneicosylic acid; DA: 二十二酸 Docosanoic acid; TRA: 二十三酸 Tricosanoic acid; TEA: 二十四酸 Tetracosanoic acid; E: 特征值 Eigen value; R: 贡献率 Contribution rate; AR: 累计贡献率 Accumulative contribution rate.

3 讨论和结论

脂肪酸是生物膜的主要组成成分,也是许多生化反应的前体物质,在维持生物体功能和新陈代谢方面有重要作用,特别是不饱和脂肪酸具有显著的生理活性,在降低血糖、调节血脂、降低血清胆固醇等方面具有一定的功效^[12]。本研究采用柱前衍生 HPLC-FLD 法从唐古特大黄中共检出 15 种脂肪酸成分,其中,饱和脂肪酸以棕榈酸含量最高、硬脂酸含量次之;3 种不饱和脂肪酸的含量由高到低依次是亚油酸、亚麻酸和油酸。主成分分析结果显示:偶数长碳链脂肪酸为唐古特大黄的特征性脂肪酸成分,这与青海高原其他根茎类药材脂肪酸成分的测定结果^[13-14]一致。推测唐古特大黄的脂肪酸组成可能与其具有降糖、降脂和抗血栓作用有关,其脂肪酸组成的药理学原理有待深入研究。

药用资源化学成分的种类及含量的地域性差异是中药材道地性的一种具体体现^[15-16]。测定结果显示:青海产唐古特大黄的各脂肪酸成分含量在不同样地间变化较大。本研究使用的唐古特大黄样品来自青海高原东部的南起班玛县、北至祁连县的 6 个县,纬度跨度达 5.4°,受复杂多变的气候因素和地理环境的影响,植物体内的化学成分含量差异很大。采自玛沁县 MQ1 样地的唐古特大黄样品的总脂肪酸含量最高,这可能与玛沁县的地理和气候条件有关。该县地处青海高原南端,平均海拔在 4 000 m 以上,地势较高、气候寒冷,属高原大陆性半湿润气候,这种特殊的气候条件有利于唐古特大黄体内脂肪酸的积累。不饱和脂肪酸含量所占比例以来源于祁连县 QL2 样地的唐古特大黄样品最高。祁连县地处青海高原北部祁连山脉的山间谷地,海拔在 3 000 m 左右,气候温暖湿润、光照充足,这些地理和气候条件符合唐古特大黄耐寒喜湿的特性,可能有利于其体内不饱和脂肪酸的积累。由于植物体内化学成分的积累受遗传和外界环境等多方面因素的影响,因而,关于唐古特大黄脂肪酸成分与其生态环境因子的相关性还需进行深入研究。

结果表明:青海省各产地唐古特大黄的脂肪酸含量具有较明显的地域性差异。因此,在对青海产唐古特大黄的脂肪酸资源进行开发应用时,可根据实际需要选择产地。例如,若注重总脂肪酸的利用,可采集

玛沁县的样品;若主要应用不饱和脂肪酸,则可选择祁连县的样品。

参考文献:

- [1] 中国科学院西北高原生物研究所. 青海植物志: 第一卷[M]. 西宁: 青海人民出版社, 1997: 155-156.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2010 年版(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 22-23.
- [3] JIN W, GE R L, WEI Q J, et al. Development of high-performance liquid chromatographic fingerprint for the quality control of *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf.[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1132: 320-324.
- [4] 南海江, 许旭东, 陈士林, 等. 大黄属植物研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(4): 690-701.
- [5] 高亮亮, 许旭东, 南海江, 等. 唐古特大黄化学成分研究[J]. 中草药, 2011, 42(3): 443-446.
- [6] BENATTI P, PELUSO G, NICOLAI R, et al. Polyunsaturated fatty acids: biochemical, nutritional and epigenetic properties [J]. Journal of the American College of Nutrition, 2004, 23: 281-302.
- [7] 张丙生, 王树槐, 宋根萍, 等. 大黄挥发油化学成分的研究[J]. 中草药, 1992, 23(3): 165-166.
- [8] 王雪峰, 郑俊华, 陈青云. GC-MS 对唐古特大黄挥发油化学成分的研究[J]. 中国药理学杂志, 1995, 30(12): 719-720.
- [9] MYHER J J, KUKSIS A. General strategies in chromatographic analysis of lipids [J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 1995, 671: 3-33.
- [10] JING N H, SHI J Y, LI G L, et al. Determination of fatty acids from mushrooms using high performance liquid chromatography with fluorescence detection and online mass spectrometry [J]. Food Research International, 2012, 48: 155-163.
- [11] YOU J M, FU Y Y, SUN Z W, et al. 2-(5-benzoacridine)ethyl-*p*-toluenesulfonate as sensitive reagent for the determination of bile acids by HPLC with fluorescence detection and online atmospheric chemical ionization-mass spectrometric identification[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 396: 2657-2666.
- [12] 王 炜, 张伟敏. 单不饱和脂肪酸的功能特性[J]. 中国食物与营养, 2005(4): 44-46.
- [13] 孙 菁, 王延花, 徐文华, 等. 小秦艽根部脂肪酸成分的主成分分析及其与生态因子的相关性[J]. 植物资源与环境学报, 2009, 18(2): 49-52.
- [14] ZHANG S J, YOU J M, ZHOU G Y, et al. Analysis of free fatty acids in *Notopterygium forbesii* Boiss by a novel HPLC method with fluorescence detection[J]. Talanta, 2012, 98: 95-100.
- [15] 柳先平, 黎先春, 李 磊. 道地药材“道地性”与其活性成分关系[J]. 现代中药研究与实践, 2004(S1): 24-29.
- [16] 吴 巍, 张春季, 苗明三. 道地药材评价模式研究[J]. 中医学报, 2011, 26(3): 339-341.

(责任编辑: 佟金凤)