

不同产地山茱萸种子中油脂含量及脂肪酸组成分析

王韶君¹, 王耀辉¹, 李成海², 孙智霖¹, 康杰芳^{1,①}, 王喆之¹

(1. 陕西师范大学 药用资源与天然药物化学教育部重点实验室 西北濒危药材资源开发国家工程实验室, 陕西 西安 710062;

2. 西安国联质检检测技术股份有限公司, 陕西 西安 710000)

Analyses on oil content and fatty acid composition in seeds of *Cornus officinalis* from different locations WANG Shaojun¹, WANG Yaohui¹, LI Chenghai², SUN Zhilin¹, KANG Jiefang^{1,①}, WANG Zhezhi¹ (1. Key Laboratory of the Ministry of Education for Medicinal Resources and Natural Pharmaceutical Chemistry, National Engineering Laboratory for Resource Development of Endangered Crude Drugs in Northwest of China, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China; 2. Xi'an United Nations Quality Detection Technology Co., Ltd., Xi'an 710000, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2016, 25(3): 112-114

Abstract: Contents of neutral and polar lipids and fatty acid composition in seeds of *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc. from Lin'an of Zhejiang, Xixia of He'nan and Foping, Danfeng, Taibai of Shaanxi were analyzed by GC-MS technique. The determination results show that total contents of neutral and polar lipids in seeds from different locations are 31.89%–36.03% and 7.96%–14.89%, respectively. Both are mainly composed of linoleic acid, oleic acid, palmitic acid and stearic acid, in which, their relative contents in neutral lipids are 60.24%–64.57%, 22.32%–25.00%, 6.38%–6.88% and 2.56%–3.58%, respectively, those in polar lipids are 59.06%–62.76%, 14.82%–17.06%, 6.31%–8.23% and 2.54%–3.88%, respectively. Overall, content of unsaturated fatty acids in oil of *C. officinalis* from Danfeng of Shaanxi is higher. It is indicated that seeds of *C. officinalis* are rich in linoleic acid and oleic acid, which is a potential natural resource for extraction of excellent oil.

关键词: 山茱萸; 种子; GC-MS; 油脂含量; 脂肪酸组成

Key words: *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc.; seed; GC-MS; oil content; fatty acid composition

中图分类号: Q547; Q946; Q949.763.4 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2016)03-0112-03

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2016.03.14

山茱萸 (*Cornus officinalis* Sieb. et Zucc.) 为山茱萸科 (Cornaceae) 山茱萸属 (*Cornus* Linn.) 的多年生木本植物^[1], 主要产自中国的陕西、河南和浙江等地, 在四川、安徽和山东等地亦有栽培^[2]。山茱萸是世界三大名贵木本药材之一^[3], 临床上常以成熟果实去核后的果肉入药, 而占山茱萸果实质量约 80% 的种子则被大量废弃。因此, 对山茱萸种子资源的研究有利于提高山茱萸的综合利用价值。

目前, 关于山茱萸种子油脂的研究多见于中性油脂的脂肪酸组成分析^[4-6]。极性油脂为细胞膜的基本组成成分, 其主要来源是大豆磷脂, 而大豆磷脂仅占毛油质量的 1%~3%^[7], 因此, 探索新的磷脂资源具有重要意义。鉴于此, 作者以来源于不同产地的山茱萸种子为实验材料, 通过分步提取获得中性油脂和极性油脂, 并利用 GC-MS 技术对中性油脂和极性油脂的脂肪酸组成及相对含量进行测定和分析, 旨在筛选出油脂含量高、脂肪酸组成比例趋于合理的山茱萸种源, 以期如山茱萸种子的油脂加工提供基础实验数据。

1 材料和方法

1.1 材料

供试山茱萸种子于 2014 年 10 月至 11 月分别采自其主产区浙江省临安县、河南省西峡县以及陕西省佛坪县、丹凤县和太白县, 各产地均选择 1 块样地, 在样地中选择结实率较高、果实较大的样株采集种子; 其中, 浙江省临安县样地选择样株 8 株, 其余 4 个产地均选择样株 7 株, 每株收集 250 g 果核, 去壳粉碎后备用。

主要仪器包括 DFT-50 型手提式粉碎机 (温岭市林大机械有限公司)、JA2003N 型电子天平 (上海天平仪器总厂)、KQ-600DB 型数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)、RE-52AA 型旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂)、DHG-9240A 型电热鼓风干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司)、GC-MS-QP2010 气质联用仪 (日本 Shimadzu 公司)。供试试剂石油醚

收稿日期: 2015-10-22

基金项目: “十二五” 国家科技支撑计划项目 (2011BA106B06); 中央高校基本科技科研业务费专项资金项目 (GK201306002); 第四次全国中药资源普查项目

作者简介: 王韶君 (1990—), 女, 山西长子人, 硕士研究生, 主要从事植物生物技术方面的研究。

①通信作者 E-mail: kangjiefang@snnu.edu.cn

(30 ℃ ~ 60 ℃)、甲醇钠、甲醇、四氢呋喃、二氯甲烷、乙酸、无水硫酸钠等均为分析纯;亚油酸、油酸、棕榈酸及硬脂酸标准品均购于美国 Sigma 公司。

1.2 方法

1.2.1 油脂的提取 将山茱萸种子分别置于 50 ℃ 条件下烘干至恒质量,冷却后粉碎并过 40 目筛;准确称取不同产地样品粉末各 0.5 g,用石油醚超声(温度 30 ℃、功率 600 W、料液比($m:V$)1:4)提取 3 次,每次 10 min;合并提取液,过滤后浓缩,得到中性油脂^[8],称量后用石油醚溶解并定容至 2 mL,备用。在提取过中性油脂的样品残渣中加入 4 倍体积的甲醇和二氯甲烷($V:V=1:1$)混合液,按上述条件超声提取 3 次,每次 10 min;合并提取液,抽滤并浓缩,得到极性油脂^[8],称量后用甲醇和二氯甲烷($V:V=1:1$)混合液溶解并定容至 2 mL,备用。

1.2.2 脂肪酸甲酯化 分别取上述中性油脂和极性油脂溶液,依次加入 1 mL 四氢呋喃和 1 mL 体积分数 5% 甲醇钠,振荡 30 s,静置 10 min;加入 1 mL 体积分数 5% 乙酸中和混合液,并用双蒸水洗 3 次。取 2 mL 处理液,用无水硫酸钠脱水,有机滤膜(0.45 μm)过滤得到脂肪酸甲酯,置于 4 ℃ 冰箱中保存,用于 GC-MS 分析。

1.2.3 GC-MS 分析条件 色谱条件:DB-1 弹性石英毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm);柱前压 99.7 kPa;载气为氦气,流速 1.33 mL \cdot min⁻¹;进样口温度 250 ℃,进样量 2 μL ,分流比为 20:1。升温程序:起始温度 100 ℃,保持 2 min;以 6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 180 ℃,保持 5 min;以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 260 ℃,保持 5 min。

质谱条件:EI 电离源,温度 200 ℃,电离电压 70 eV,检测电压 1.5 kV,质量扫描范围 40 ~ 600 amu,溶剂延迟时间 4 min,采集方式为全扫描。

1.3 数据处理和分析

按照公式“油脂含量=[(烧瓶和油脂总质量-烧瓶质量)/样品质量] \times 100%”分别计算种子内中性油脂和极性油脂的总含量。对总离子流图中的各峰进行质谱扫描后得到质谱图,

经人工解析及 NIST 27 和 NIST 147 标准质谱图库检索,鉴定脂肪酸成分并采用峰面积归一化法计算相对含量。用 SPSS 17.0 软件进行数据统计和分析。

2 结果和分析

2.1 不同产地山茱萸种子的含油量和脂肪酸组成分析

供试 5 个产地山茱萸种子的中性油脂总含量和脂肪酸组成以及不饱和脂肪酸(UFA)与饱和脂肪酸(SFA)相对含量的比值(UFA/SFA)见表 1;各产地山茱萸种子的极性油脂总含量和脂肪酸组成以及 UFA/SFA 比值见表 2。

由表 1 可见:各产地种子中的中性油脂均由不饱和脂肪酸成分油酸和亚油酸以及饱和脂肪酸成分棕榈酸和硬脂酸组成。其中,来源于浙江临安样品的中性油脂中硬脂酸的相对含量显著高于陕西佛坪样品的中性油脂($P<0.05$),其余产地样品间无显著差异($P>0.05$);来源于河南西峡样品的中性油脂中亚油酸的相对含量极显著低于来源于陕西佛坪样品的中性油脂($P<0.01$),其余产地样品间无显著性差异;不同产地样品间中性油脂中棕榈酸和油酸的相对含量均无显著性差异。从中性油脂总含量看,来源于陕西佛坪和陕西太白样品的中性油脂总含量极显著低于来源于浙江临安样品的中性油脂,其余产地样品间无显著性差异。

由表 2 可见:各产地样品的极性油脂也均由油酸、亚油酸、棕榈酸和硬脂酸组成,与中性油脂的脂肪酸组成一致。其中,各产地样品间极性油脂中 4 种脂肪酸成分的相对含量均无显著性差异;来源于陕西丹凤样品的极性油脂总含量极显著高于来源于陕西太白样品的极性油脂,其余产地样品间无显著性差异。

对油脂中 UFA/SFA 比值的分析结果(表 1 和表 2)显示:各产地样品的中性油脂和极性油脂的 UFA/SFA 比值均无显著性差异;来源于陕西丹凤样品的中性油脂的 UFA/SFA 比值高于其他 4 个产地,而其极性油脂的 UFA/SFA 比值与来源于

表 1 不同产地山茱萸种子的中性油脂总含量及其脂肪酸组成($\bar{X}\pm SD$)¹⁾

Table 1 Total content of neutral lipids and its fatty acid composition in seeds of *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc. from different locations ($\bar{X}\pm SD$)¹⁾

产地 Location	总含量/% Total content	各脂肪酸成分的相对含量/% Relative content of different components of fatty acids				UFA/SFA ²⁾
		棕榈酸 Palmitic acid	亚油酸 Linoleic acid	油酸 Oleic acid	硬脂酸 Stearic acid	
浙江临安 Lin'an of Zhejiang	36.03 \pm 2.15aA	6.79 \pm 0.63aA	62.21 \pm 3.62abAB	22.56 \pm 2.66aA	3.58 \pm 0.91aA	8.26 \pm 0.95aA
河南西峡 Xixia of He'nan	33.74 \pm 2.17abAB	6.53 \pm 0.95aA	60.24 \pm 2.38bB	24.49 \pm 2.57aA	3.39 \pm 1.30abA	8.81 \pm 1.89aA
陕西佛坪 Foping of Shaanxi	31.96 \pm 3.71bB	6.88 \pm 0.76aA	64.57 \pm 3.04aA	22.32 \pm 3.70aA	2.56 \pm 0.85bA	9.41 \pm 1.67aA
陕西丹凤 Danfeng of Shaanxi	34.77 \pm 4.13abAB	6.68 \pm 0.75aA	62.93 \pm 2.85abAB	25.00 \pm 3.01aA	2.64 \pm 0.82abA	9.59 \pm 1.44aA
陕西太白 Taibai of Shaanxi	31.89 \pm 3.52bB	6.38 \pm 0.57aA	62.93 \pm 2.53abAB	22.76 \pm 2.19aA	3.21 \pm 0.60abA	8.98 \pm 0.82aA

¹⁾ 同列中不同的小写字母和大写字母分别表示在 0.05 和 0.01 水平上的差异显著性 Different small letters and capitals in the same column indicate the different significances at 0.05 and 0.01 levels, respectively.

²⁾ UFA/SFA: 不饱和脂肪酸(UFA)与饱和脂肪酸(SFA)相对含量的比值 Ratio of relative content of unsaturated fatty acids (UFA) to that of saturated fatty acids (SFA).

表2 不同产地山茱萸种子的极性油脂总含量及其脂肪酸组成($\bar{X}\pm SD$)¹⁾Table 2 Total content of polar lipids and its fatty acid composition in seeds of *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc. from different locations ($\bar{X}\pm SD$)¹⁾

产地 Location	总含量/% Total content	各脂肪酸成分的相对含量/% Relative content of different components of fatty acids				UFA/SFA ²⁾
		棕榈酸 Palmitic acid	亚油酸 Linoleic acid	油酸 Oleic acid	硬脂酸 Stearic acid	
浙江临安 Lin'an of Zhejiang	11.74±3.47abAB	7.38±2.55aA	59.06±7.13aA	15.25±2.12aA	2.98±1.72aA	7.88±2.17aA
河南西峡 Xixia of He'nan	11.61±5.45abAB	6.63±0.87aA	61.96±4.06aA	17.06±3.91aA	3.09±1.07aA	8.37±1.71aA
陕西佛坪 Foping of Shaanxi	12.01±4.41abAB	8.23±2.32aA	61.56±5.22aA	14.82±2.51aA	3.88±1.96aA	7.08±2.99aA
陕西丹凤 Danfeng of Shaanxi	14.89±6.01aA	6.66±1.48aA	62.76±4.06aA	15.52±1.75aA	2.80±1.44aA	8.64±1.79aA
陕西太白 Taibai of Shaanxi	7.96±3.26bB	6.31±0.80aA	59.48±7.70aA	17.06±3.24aA	2.54±1.00aA	8.78±1.19aA

¹⁾ 同列中不同的小写字母和大写字母分别表示在0.05和0.01水平上的差异显著性 Different small letters and capitals in the same column indicate the different significances at 0.05 and 0.01 levels, respectively.

²⁾ UFA/SFA: 不饱和脂肪酸(UFA)与饱和脂肪酸(SFA)相对含量的比值 Ratio of relative content of unsaturated fatty acids (UFA) to that of saturated fatty acids (SFA).

陕西太白样品的极性油脂相近。

2.2 各脂肪酸成分相对含量间的相关性分析

采用 Spearman 秩相关对山茱萸种子内中性油脂和极性油脂的4种脂肪酸成分进行相关分析(数据略),结果显示:在中性油脂中,仅油酸与亚油酸和硬脂酸的相对含量呈极显著负相关,其他脂肪酸成分的相对含量均无显著相关性。在极性油脂中,除油酸与棕榈酸的相对含量呈显著正相关,硬脂酸与棕榈酸的相对含量呈极显著正相关外,其他脂肪酸成分的相对含量均无显著相关性。

3 讨 论

上述研究结果显示:来源于不同产地的山茱萸种子内的中性油脂和极性油脂含量有一定差异,且油脂的4种主要脂肪酸成分的相对含量在不同产地间也存在差异,与各产地的气候因素和地理环境的差异有关;此外,各产地的中性油脂和极性油脂的UFA/SFA比值也具有一定的地域性差异,因此,在对山茱萸种子的脂肪酸资源进行开发应用时,应根据实际的开发目的确定适宜的山茱萸产地。在山茱萸种子的中性油脂中,油酸与亚油酸的相对含量呈极显著负相关,说明油酸与亚油酸间存在一定的平衡与转化,且由油酸和亚油酸构成的不饱和脂肪酸总量较稳定。在极性油脂中,硬脂酸与棕榈酸的相对含量呈极显著正相关且两者的变异系数也较大,说明各产地的极性油脂中主要由硬脂酸与棕榈酸构成的饱和脂肪酸的相对含量差异较大,且极性油脂的结构易受环境影响。

油酸和亚油酸等不饱和脂肪酸成分是人體內不能合成而

又必需的脂肪酸^[9],且饱和脂肪酸具有降糖、降脂和降胆固醇等多种药理活性^[10],因此,仅从脂肪酸组成角度看,产自陕西丹凤的山茱萸种子的油脂中不饱和脂肪酸含量总体较高,优于其他4个产地的山茱萸种子。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志: 第五十六卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1990: 84.
- [2] 陈随清. 山茱萸种质资源的研究及优良品种的筛选[D]. 北京: 北京中医药大学药学院, 2003: 7.
- [3] 李芳丽, 毕月玲. 山茱萸的药理学研究进展[J]. 医学信息, 2011, 24(9): 5965-5967.
- [4] 李红, 张培旗, 刘军, 等. 山茱萸籽油的理化性质及脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2012, 37(3): 85-87.
- [5] 冯自立, 张辰露, 周建军, 等. 山茱萸籽油提取工艺优化及脂肪酸组成分析[J]. 食品工业科技, 2012, 33(24): 147-149, 153.
- [6] 白成科, 李鹏毛, 王喆之. 山茱萸肉和种子脂溶性成分的GC-MS分析[J]. 食品科学, 2007, 28(11): 493-496.
- [7] 曹栋, 裴爱泳, 王兴国. 磷脂结构、性质、功能及研究现状(1) [J]. 粮食与油脂, 2004, 17(5): 3-6.
- [8] GUO L X, XU X M, WU C F, et al. Fatty acid composition of lipids in wild *Cordyceps sinensis* from major habitats in China [J]. Biomedicine and Preventive Nutrition, 2012, 2(1): 42-50.
- [9] 程军勇, 李良, 周席华, 等. 油茶优树脂脂肪酸组成和相关性分析的研究[J]. 林业科技开发, 2010, 24(6): 41-43.
- [10] 郭莲仙, 梁福睿, 梁一, 等. 蛹虫草的稳定碳同位素和脂肪酸研究[J]. 现代食品科技, 2014, 30(6): 52-58.

(责任编辑: 郭严冬)