

## 青藏高原白刺、沙棘、枸杞籽油化学成分比较研究

张凤枰<sup>1,2,3</sup>, 赵艳<sup>2</sup>, 刘耀敏<sup>2</sup>, 王洪伦<sup>1</sup>, 索有瑞<sup>1\*</sup><sup>1</sup>中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001;<sup>2</sup>通威股份有限公司, 成都 610041; <sup>3</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要:**对白刺、沙棘、枸杞籽油的化学成分进行了对比研究。三种籽油的相对密度、折光指数、皂化价基本一致, 碘价与脂肪酸的不饱和度呈正相关; 采用 HPLC 法测定了 3 种脂溶性维生素, 其中 VA、VD3 含量未检出, 白刺、沙棘、枸杞籽油 VE 含量分别为  $(256 \pm 5)$ 、 $(1687 \pm 23)$ 、 $(124 \pm 4)$  IU/kg, 差异非常显著; 采用 GC-MS 法分析了三种籽油脂肪酸的化学组成和各成分含量, 共鉴定出 15 种脂肪酸, 占油脂总量的 99.49% 以上, 其中不饱和脂肪酸总量分别高达 92.27%、88.40%、90.73%, 特别是多不饱和脂肪酸的种类、含量差异显著。结果表明, 三种籽油具有较高的营养价值, 值得进一步深度研究和开发利用。

**关键词:**白刺; 沙棘; 枸杞; 籽油; 特征指标; 脂溶性维生素; 脂肪酸成分

中图分类号: Q946.91; R284.1

文献标识码: A

### Comparative Study on Chemical Constituents in Seed Oils of *Nitraria*, *Seabuckthorn* and *Wolfberry* in Qinghai-Tibetan Plateau

ZHANG Feng-ping<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Yan<sup>2</sup>, LIU Yao-min<sup>2</sup>, WANG Hong-lun<sup>1</sup>, SUO You-rui<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China; <sup>2</sup>Tongwei Co., Ltd., Chengdu 610041, China; <sup>3</sup>Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The determination of characteristic indexes, fat-soluble vitamins and fatty acid compositions in seed oils of *Nitraria*, *Seabuckthorn* and *Wolfberry* in Qinghai-Tibetan Plateau was carried out. A comparative study of those Chemical Constituents was presented. The refractive index, relative density and saponification value of those seed oils are similar, and a positive correlation between characteristic indexes and degree of unsaturation of fatty acid in those seed oils is indicated. Three fat-soluble vitamins were determined by high performance liquid chromatography (HPLC). The amount of Vitamine A and Vitamine D3 is not detected. The amount of Vitamine E in those seed oils of *Nitraria*, *Seabuckthorn* and *Wolfberry* is respectively  $(256 \pm 5)$ ,  $(1687 \pm 23)$ ,  $(124 \pm 4)$  IU/kg, and they are of great difference. The fatty acid compositions of those samples were respectively identified and quantified by gas chromatography (GC)-mass spectrometry (MS). Fifteen fatty acids (accounting for 99.49% of total oil) were identified, and the amount of unsaturated fatty acids is respectively 92.27%, 88.40%, 90.73%. The types and contents of polyunsaturated fatty acids are significantly different. The amount of linoleic acid and  $\alpha$ -linolenic acid in seed oil of *Nitraria* is respectively 69.70%, 0.95%, the amount of linoleic acid and  $\alpha$ -linolenic acid in seed oil of *Seabuckthorn* is respectively 40.74%, 22.68%, the amount of linoleic acid,  $\gamma$ -linolenic acid and  $\alpha$ -linolenic acid in seed oil of *Wolfberry* is respectively 67.33%, 2.12%, 0.77%. They are thus important dietary resources of functional fatty acids.

**Key words:** *Nitraria*; *Seabuckthorn*; *Wolfberry*; seed oil; characteristic index; fat-soluble vitamins; fatty acid compositions

白刺 (*Nitraria*) 是蒺藜科 (Zygophyllaceae) 旱生或超旱生典型荒漠植物, 是防风固沙的优良灌木。全世界有 12 个种, 我国有 8 个种, 主要分布在青海、新疆、甘肃、内蒙古等地, 其中唐古特白刺 (*Nitraria*

*tangutorum* Boer.) 为我国的特有种。研究发刺果实具有较高的经济和药用价值, 并已得到应用。在利用白刺果实时, 产出大量白刺籽, 籽含油率达 11% ~ 13%<sup>[1]</sup>。沙棘 (*Hippophae noides* L.) 为胡颓子科沙棘属植物, 青藏高原是它的起源地, 青海是沙棘的重要分布区, 沙棘资源分布广、品种多的特点。现代药理证实, 沙棘

收稿日期: 2009-02-19 接受日期: 2009-05-18  
基金项目: 中国科学院“西部之光”人才培养计划  
\* 通讯作者 Tel: 86-971-6143857; E-mail: yrsuo@nwipb.cas.cn

多种疾病,并有抗疲劳、抗溃疡、降血脂、抗肿瘤和抗衰老等作用。沙棘油在食品、保健品、化妆品等领域已有广泛应用<sup>[2]</sup>。枸杞(*Lycium barbarum* L.)是茄科落叶小灌木的成熟果实,是我国传统的中药材,始载于《神农本草经》。《本草纲目》述“枸杞久服,补精气不足,易容颜变白,明目安神,令人长寿”。枸杞中籽占15%~20%,枸杞籽中含油18%左右<sup>[3]</sup>。以超临界CO<sub>2</sub>萃取的白刺、沙棘、枸杞籽油中含有丰富的保健活性成分。前期分别对白刺、沙棘、枸杞籽油维生素E、脂肪酸等成分分析和功效研究较多<sup>[4-10]</sup>,但对三种植物籽油化学成分的比较研究,未见公开报道。本文对采用超临界CO<sub>2</sub>萃取工艺提取的三种植物籽油的特征指标、脂溶性维生素、脂肪酸成分进行测定,并一一进行比较分析,旨在为这三种青藏高原植物资源的深度开发利用提供基础数据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂和样品

Alliance 2695 高效液相色谱仪;2487 紫外检测器;ENPOWER 色谱管理系统(美国 Waters 公司);7890A-5975C 气相色谱质谱联用仪;G1701EA 质谱工作站;NIST 05 MS 数据库(美国 Agilent 公司);CP224S 电子分析天平(德国 Sartorius 公司)。

视黄醇、维生素 D<sub>3</sub>、 $\alpha$ -生育酚对照品(美国 Fluka 公司),甲醇(HPLC 级)(美国 Fisher 公司),无水乙醇、抗坏血酸、BHT、石油醚,正己烷、氢氧化钾均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司),水为 Milli-Q 超纯水。

白刺籽油、沙棘籽油、枸杞籽油样品,由青海康普生物科技股份有限公司提供。

### 1.2 特征指标的测定

三种植物籽油的色泽、相对密度、折光指数、碘价、皂化价,分别依据 GB/T 5525-1985、GB/T 5526-1985、GB/T 5527-1985、GB/T 5532-1995、GB/T 5534-1985 测定。

### 1.3 脂溶性维生素含量的测定

#### 1.3.1 液相色谱条件

色谱柱:Waters Symmetry C<sub>18</sub> 柱(250 mm × 4.6 mm, 5  $\mu$ m);流动相:甲醇+水(93+7);柱温:30  $^{\circ}$ C;流动相流速:1.0 mL/min;检测器:紫外检测器, V<sub>E</sub>、V<sub>D<sub>3</sub></sub> 测定波长 280 nm, V<sub>A</sub> 测定波长 326 nm;进样体积:20  $\mu$ L。

#### 1.3.2 样品前处理和 HPLC 分析

称取沙棘、白刺、枸杞籽油样品 5.0 g,置于 250 mL 烧瓶中,加 50 mL 无水乙醇,摇匀,加 5 mL 10% 抗坏血酸溶液,摇匀,回流煮沸,再通过冷凝管加入 10 mL 500 g/L 氢氧化钾溶液,继续回流 30 min;冷却后在 500 mL 分液漏斗中用石油醚(30~60  $^{\circ}$ C)提取 3 次(每次 50 mL)。合并提取液,然后用 60 mL 蒸馏水洗 3 次,经无水硫酸钠脱水,转移到 250 mL 梨形瓶中,加 100 mg BHT 使之溶解,在 45  $^{\circ}$ C 水浴中旋转浓缩,用氮气吹干,油状物用甲醇溶解,取上清液经 0.22  $\mu$ m 针筒式微孔滤膜过滤器过滤,此为色谱分析用样品。

准确称取维生素 A、维生素 D<sub>3</sub>、维生素 E 对照品适量,用甲醇溶解。使用前,根据需要以甲醇稀释混合成一定质量浓度的混合标准工作液。

按照上述条件、方法,以保留时间定性、外标法定量,测定沙棘籽油、白刺籽油、枸杞籽油的 VA、VD<sub>3</sub>、VE 含量。

### 1.4 脂肪酸成分的测定

#### 1.4.1 气相色谱、质谱条件

气相色谱条件:色谱柱:HP-Innowax 石英毛细管柱,60 m × 0.25 mm i. d. × 0.25  $\mu$ m;汽化室温度:260  $^{\circ}$ C;色谱柱:初始温度 60  $^{\circ}$ C, 3  $^{\circ}$ C/min 升至 180  $^{\circ}$ C 保持 1 min, 2  $^{\circ}$ C/min 升至 240  $^{\circ}$ C, 保持 19 min;载气:高纯 He(99.999%);柱流速:1.0 mL/min;分流比 50:1,进样量 1  $\mu$ L。

质谱条件:传输线温度:260  $^{\circ}$ C;离子源:电子轰击源(EI)温度 230  $^{\circ}$ C;四级杆温度 150  $^{\circ}$ C;电子能量 70 eV;电子倍增管电压 1594 V;质量范围 40~500 amu;溶剂延迟 6 min。

#### 1.4.2 样品前处理和 GC-MS 分析

称取白刺籽油、沙棘籽油、枸杞籽油样品 10 mg,置于 5 mL 具塞离心管,加 2.0 mL 正己烷溶解,加 0.2 mL 2 mol/L 氢氧化钾-甲醇,在漩涡混合器上混匀 1 min,以 3000 r/min 离心分层,取出上部有机层,用气相色谱-质谱进行全扫描分析,用质谱工作站数据处理系统检索 NIST 05 MS 数据库进行谱图解析,确认样品中各脂肪酸的化学结构,用归一化面积百分比定量计算样品中各脂肪酸的相对含量<sup>[11]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 特征指标

三种植物籽油的特征指标见表 1。从测定结果

可以看出,色泽深浅顺序为:沙棘籽油 > 白刺籽油 > 枸杞籽油,这可能与三种植物果实种籽的脂溶性色素组成、含量有关;三种籽油的相对密度、折光指数、

皂化价基本一致;无明显差异;白刺籽油、枸杞籽油的碘值也基本一致,而沙棘籽油的碘值明显较高,这与三种籽油的脂肪酸不饱和度有关。

表1 白刺、沙棘和枸杞籽油特征指标测定结果

Table 1 Characteristic index of seed oils of Nitraria, Seabuckthorn and Wolfbery

样品 Sample	色泽 Color	相对密度 Relative density (n <sub>20</sub> )	折光指数 Refractive index (d <sub>20</sub> /4 °C)	皂化价 Saponification value (mgKOH/g)	碘值 Iodine value (g/100 g)
白刺籽油	Y 35 R 4.6	0.923	1.4805	191.4	135.7
沙棘籽油	Y 70 R 8.7	0.925	1.4821	191.5	155.9
枸杞籽油	Y 35 R 3.2	0.924	1.4812	191.1	136.2

## 2.2 脂溶性维生素

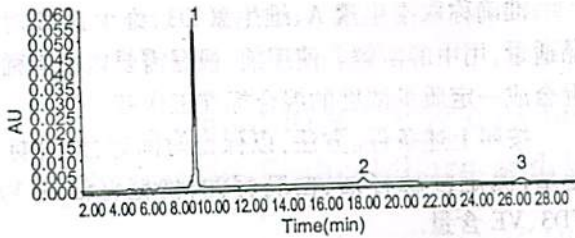


图1 维生素混合对照品色谱图

Fig. 1 Chromatogram of a mixture of vitamin standards

1. 视黄醇 Retinol; 2. 维生素 D<sub>3</sub> Cholecalciferol; 3. α-生育酚 α-Tocopherol

三种植物脂溶性维生素对照品色谱图、测定结果分别见图1、表2。从测定结果可以看出,三种籽油的维生素A、维生素D<sub>3</sub>均未检出,但维生素E含量丰富,经t检验,三种植物籽油的维生素E含量存在显著差异( $P < 0.05$ ),含量顺序为:沙棘籽油 > 白刺籽油 > 枸杞籽油,特别是沙棘籽油的维生素E含量高达 $(1687 \pm 23)$  IU/kg。具文献报道,维生素E是天然的抗氧化剂,可防止油脂的酸败,延长其货架期,含量越高,油脂越稳定。另外,作为油脂中的重要功效成分,可治疗多种疾病,并有预防动脉硬化、延缓衰老、提高机体免疫力等作用。

表2 白刺、沙棘和枸杞籽油脂溶性维生素测定结果

Table 2 Fat-soluble vitamins contents of seed oils of Nitraria, Seabuckthorn and Wolfbery

样品 Sample	维生素A Retinol IU/kg	维生素D <sub>3</sub> Cholecalciferol IU/kg	维生素E α-Tocopherol IU/kg
白刺籽油	ND	ND	256 ± 5
沙棘籽油	ND	ND	1687 ± 23
枸杞籽油	ND	ND	124 ± 4

注:“ND”表示“未检出”。

## 2.3 脂肪酸成分

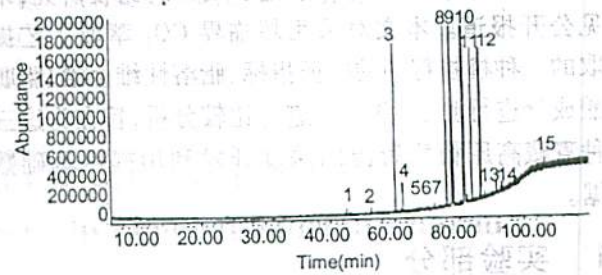


图2 白刺、沙棘和枸杞籽油脂肪酸甲酯叠放总离子流图放大图谱

Fig. 2 Enlarged figure of combined total ion chromatogram of fatty acid esters from seed oils of Nitraria, Seabuckthorn and Wolfbery

三种植物籽油经甲酯化后经GC-MS分析,共计15种脂肪酸甲酯得到确认,总离子流图、定性和定量结果分别见图2、表3。结果表明,三种植物籽油检出的脂肪酸种类基本相似,均由C<sub>14</sub>~C<sub>22</sub>脂肪酸组成,包括饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸、多不饱和脂肪酸等。这些在其特征指标也间接反映出来,折光指数反映油脂的纯度,皂化价反映油脂的平均分子量,三种籽油的脂肪酸种类基本相似,因此其相对密度、折光指数、皂化价也基本一致。三种植物籽油的不饱和度都非常高,但存在一定差异,其中饱和脂肪酸含量:沙棘籽油 > 枸杞籽油 > 白刺籽油,单不饱和脂肪酸含量:沙棘籽油 > 白刺籽油 > 枸杞籽油,多不饱和脂肪酸含量:白刺籽油 > 枸杞籽油 > 沙棘籽油。这同样在其特征指标反映出来,碘值是反映油脂不饱和性的一个指标。三种植物籽油的碘值均较高(大于130 g/100 g),这主要是由于三种植物籽油的长链不饱和脂肪酸(C<sub>18</sub>)含量较高,并且其不饱和度也较高,特别是沙棘籽油的亚油酸含量达39.82%、亚麻酸含量高达22.89%,不饱和双键最多,因此其碘值也最高。

表3 白刺、沙棘和枸杞籽油脂肪酸成分和相对含量测定结果

Table 3 Composition of identified fatty acids methyl esters from seed oils of *Nitraria*, *Seabuckthorn* and *Wolfberry* and their contents

No.	保留时间 $t_R$ (min)	脂肪酸 Fatty acid	含量 Content (%)		
			白刺籽油 <i>Nitraria</i> seed oil	沙棘籽油 <i>Seabuckthorn</i> seed oil	枸杞籽油 <i>Wolfberry</i> seed oil
1	42.458	十四烷酸 C14:0 Myristic acid C14:0	0.08	0.10	0.05
2	46.231	十五烷酸 C15:0 Pentadecanoic acid C15:0	ND	0.11	ND
3	50.129	十六烷酸 C16:0 Palmitic acid C16:0	4.52	8.60	5.65
4	51.215	9-十六烯酸 C16:1(9) Palmitelaidic acid C16:1(9)	0.19	0.46	0.22
5	54.052	十七烷酸 C17:0 Heptadecanoic acid C17:0	ND	ND	0.05
6	57.994	十八烷酸 C18:0 Stearic acid C18:0	2.21	2.04	2.77
7	58.858	9-油酸 C18:1(9) 9-Oleic acid C18:1(9)	20.32	22.60	19.59
8	59.111	11-油酸 C18:1(11) 11-Oleic acid C18:1(11)	0.74	1.69	0.60
9	60.770	9,12-亚油酸 C18:2(9,12) Linoleic acid C18:2(9,12)	69.70	40.74	67.33
10	61.974	6,9,12-亚麻酸 C18:3(6,9,12) $\gamma$ -Linolenic acid C18:3(6,9,12)	ND	ND	2.12
11	63.282	9,12,15-亚麻酸 C18:3(9,12,15) Linolenic acid C18:3(9,12,15)	0.95	22.68	0.77
12	65.721	花生酸 C20:0 Eicosanoic acid C20:0	0.44	0.38	0.36
13	66.548	11-花生烯酸 C20:1(11) Eicosenoic acid C20:1(11)	0.29	0.23	0.10
14	68.407	11,13-花生二烯酸 C20:2(11,13) Eicosadienoic acid C20:2(11,13)	0.08	ND	ND
15	73.240	二十二烷酸 C20:0 Docosanoic acid	0.32	0.07	0.13
		$\Sigma$ SFA	7.57	11.30	9.01
		$\Sigma$ MUFA	21.54	24.98	20.51
		$\Sigma$ PUFA	70.73	63.42	70.22
		$\Sigma$ UFA	92.27	88.40	90.73

注: SFA: 饱和脂肪酸 (saturated fatty acid); MUFA: 单不饱和脂肪酸 (monounsaturated fatty acid); PUFA: 多不饱和脂肪酸 (polyunsaturated fatty acid); 不饱和脂肪酸 (unsaturated fatty acid); "ND" 表示 "未检出"。

对比研究发现,三种植物籽油中脂肪酸组成比例和含量有一定差异。白刺籽油中检出 13 种脂肪酸,主要由 9,12-亚油酸、9-油酸、9,12,15-亚麻酸( $\alpha$ -亚麻酸)、十六烷酸、十八烷酸等组成,不饱和脂肪酸含量为 92.27%,其中亚油酸、 $\alpha$ -亚麻酸含量分别为 69.70%、0.95%;沙棘籽油中检出 12 种脂肪酸,主要由 9,12-亚油酸、9,12,15-亚麻酸( $\alpha$ -亚麻酸)、9-油酸、11-油酸、十六烷酸、十八烷酸等组成,不饱和脂肪酸含量为 88.40%,其中亚油酸、 $\alpha$ -亚麻酸含量分别为 40.74%、22.68%;枸杞籽油中检出 13 种脂肪酸,主要由 9,12-亚油酸、6,9,12-亚麻酸( $\gamma$ -亚麻酸)、9,12,15-亚麻酸( $\alpha$ -亚麻酸)、9-油酸、十六烷酸、十八烷酸等组成,不饱和脂肪酸含量为 90.73%,其中亚油酸、 $\gamma$ -亚麻酸、 $\alpha$ -亚麻酸含量分别为 67.33%、2.12%、0.77%。据报道,亚油酸是人体必需脂肪酸,能降低血液胆固醇,预防动脉粥样硬

化。研究发现,胆固醇必须与亚油酸结合后,才能在体内进行正常的运转和代谢。如果缺乏亚油酸,胆固醇就会与一些饱和脂肪酸结合,发生代谢障碍,在血管壁上沉积下来,逐步形成动脉粥样硬化,引发心脑血管疾病。 $\alpha$ -亚麻酸是人体必需而又不能自主合成的多价不饱和脂肪酸,可以明显降低血清中高血脂和高胆固醇,调节人体血脂平衡,有效地阻断心血管疾病的诱发因素;其代谢产物 DHA/EPA 是维系正常视网膜功能及促进学习行为的重要物质;具有免疫调节、延缓衰老等作用,在营养学界有“植物黄金”的美誉。 $\gamma$ -亚麻酸是目前报道的治疗高血脂症疗效较佳、安全性最高的药物,具有抗心血管疾病、降血脂、降血糖、抗癌、美白和抗皮肤老化作用<sup>[12,13]</sup>。

### 3 结语

白刺、沙棘、枸杞籽油的色泽有一定

能与其果实种籽的脂溶性色素组成和含量有关,而折光指数、相对密度、皂化价基本一致,白刺、沙棘、枸杞籽油的相对密度、折光指数、皂化价基本一致,碘价与脂肪酸的不饱和度呈正相关;白刺、沙棘、枸杞籽油含有丰富的维生素 E,且差异非常显著,特别是沙棘籽油维生素 E 含量高达  $(1687 \pm 23)$  IU/kg;三种植物籽油共鉴定出 15 种脂肪酸,占油脂总量的 99.49% 以上,白刺、沙棘、枸杞籽油中的不饱和脂肪酸总量分别高达 92.27%、88.40%、90.73%,特别是多不饱和脂肪酸的种类、含量差异显著,其中白刺籽油中亚油酸、 $\alpha$ -亚麻酸含量分别为 69.70%、0.95%,沙棘籽油中亚油酸、 $\alpha$ -亚麻酸含量分别为 40.74%、22.68%,枸杞籽油中亚油酸、 $\gamma$ -亚麻酸、 $\alpha$ -亚麻酸含量分别为 67.33%、2.12%、0.77%。结果表明,青藏高原白刺、沙棘、枸杞籽油具有较高的营养价值,值得进一步深度研究和开发利用。

参考文献

1 Wang HL, Liu YJ, Zhao XE, et al. Determination of free fatty acids in nitraria seed oil by HPLC-APCI-MS. *Chin J Anal Lab* (分析实验室), 2007, 26(11): 25-28.

2 Chen JE, Wang XL, Zhang HR. Study on extraction oil of the seabuckthorn seeds with microwave-assisted method. *Food Res Dev* (食品研究与开发), 2007, 28(10): 80-82.

3 Pan TA, Liu DH, Mao ZY, et al. Studies on the extraction of oil from wolfberry seeds with supercritical CO<sub>2</sub>. *J Ningxia Univ, Nat Sci* (宁夏大学学报, 自科版), 2002, 21(2): 156-158.

4 Suo YR, Gao H, Wang HL. The protective effect of Nitraria tangutorum Bobr. seed oil from qaidam basin on the Liver injury of mice. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 17: 573-57.

5 Suo YR, Wang hL, LI YL. The anti-fatigue effect of Nitraria tangutorum Bobr. seed oil from qaidam basin on the mice. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2006, 18: 88-91.

6 Jiang YD, Cao J, Dong QZ, et al. Experimental study of Anti-atherosclerosis potency by lycium seed oil and its possible mechanism. *J Chin Med Mat* (中药材), 2007, 30: 672-677.

7 Bo HB, Qin R. Comparative study on fatty acid compositions on fructus hippopha pulp and seed oils. *Food Science* (食品科学), 2008, 29: 378-381.

8 Cui YJ, Xu X, Gao YX. Determination of VE in seabuckthorn seed oil by high performance liquid chromatography. *Food Sci Tech* (食品科技), 2007, 7: 208-211.

9 Zhang FP, Suo YR, Wang HL, et al. Determination of fatty acids in seabuckthorn oil with capillary gas chromatography by using internal standard method. *J Chin Cereals and Oils Association* (中国粮油学报), 2008, 23: 198-202.

10 Chen QX, Wu NY, Gao JP, et al. Extraction of lycium seed oil and analysis of its composition. *China Oils and Fats* (中国油脂), 2000, 25(2): 53-54.

11 Rosenfeld JM. Application of analytical derivatizations to the quantitative and qualitative determination of fatty acids. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 465: 93-100.

12 Maria SS, Francesca B, Ancilla B, et al. Stereospecific analysis of triacylglycerol and phospholipid fractions of four freshwater fish species: *Salmo trutta*, *Ictalurus punctatus*, *Ictalurus melas* and *Micropterus salmoides*. *Food Chemistry*, 2008, 110: 199-206.

13 Priego-capote F, Ruiz-Jimenez J, Luque de Castro MD. Identification and quantification of trans fatty acids in bakery products by gas chromatography-mass spectrometry after focused microwave soxhlet extraction. *Food Chemistry*, 2007, 100: 859-867.