

不同产区酸枣仁中斯皮诺素、6'''-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷 A、酸枣仁皂苷 B 的含量测定

周赛男^{1,2}, 陈安家^{1*}, 郭宝林^{2*}, 张庆英³, 秦小龙⁴

1. 山西医科大学, 山西 太原 030001

2. 中国医学科学院 北京协和医学院药用植物研究所, 北京 100193

3. 北京大学药学院, 北京 100191

4. 河北荣和中药材销售有限公司, 河北 保定 071299

摘要:目的 研究和比较全国 7 大产区不同产地酸枣仁药材中 2 种黄酮和 2 种皂苷的含量, 筛选优质药材来源。方法 2016 年和 2017 年 2 个年度对 7 大产区进行调查和样品收集, 共收集样品 74 份, 使用 UPLC-UV-ELSD 检测斯皮诺素和 6'''-阿魏酰斯皮诺素 2 种黄酮, 以及酸枣仁皂苷 A 和酸枣仁皂苷 B 2 种皂苷的含量。结果 2016、2017 年采集样品中酸枣仁样品中斯皮诺素的质量分数分别为 0.052%~0.102%和 0.049%~0.144%, 6'''-阿魏酰斯皮诺素质量分数分别为 0.021%~0.072%和 0.026%~0.088%, 酸枣仁皂苷 A 的质量分数分别为 0.016%~0.061%和 0.033%~0.054%, 酸枣仁皂苷 B 的质量分数分别为 0.008%~0.046%和 0.005%~0.046%。结论 经相关性分析, 7 个大产区间各成分含量基本上没有显著差异, 斯皮诺素含量较高的产地有山西临汾(包括大宁和吉县)、河北涉县、河北迁安、甘肃庆阳、陕西眉县、陕西合阳、辽宁建昌、天津蓟县, 酸枣仁皂苷 A 含量高的产地为山东各地, 以及河北内丘和陕西渭南。综合比较山东各地 2 类成分含量普遍都高且变化较小。相关性分析也显示 2 种黄酮含量具有较好的相关性, 而 2 种皂苷含量的相关性较差。

关键词: 酸枣仁; 斯皮诺素; 6'''-阿魏酰斯皮诺素; 酸枣仁皂苷 A; 酸枣仁皂苷 B; UPLC-UV-ELSD; 含量测定

中图分类号: R282.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)11-2712-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.11.031

Determination of two flavonoids and two saponins in *Ziziphi Spinosae Semen* from different producing areas

ZHOU Sai-nan^{1,2}, CHEN An-jia¹, GUO Bao-lin², ZHANG Qing-ying³, QIN Xiao-long⁴

1. Shanxi Medical University, Taiyuan 030001, China

2. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Science, Peking Union Medical College, Beijing 100193, China

3. School of Pharmacy, Peking University, Beijing 100191, China

4. Hebei Ronghe Traditional Chinese Medicine Sales Limited Company, Baoding 071299, China

Abstract: Objective To study and compare the content of two flavonoids and two saponins in *Ziziphi Spinosae Semen* from seven major producing areas in China, and to provide high quality sources of medicinal materials. **Methods** Investigation and sample collection of seven major production areas were carried out in 2016 and 2017 and a total of 74 samples were collected. UPLC-UV-ELSD liquid phase method was used to determine the content of two flavones, spironol and 6'''-feruliny spironol, as well as two saponins jujuboside A and jujuboside B. **Results** In 2016 and 2017, the content of spinolin in the samples was 0.052%—0.102% and 0.049%—0.144%, respectively. The content of 6'''-feruliny spironol was 0.021%—0.072% and 0.026%—0.088%, respectively. The content of jujuboside A was 0.016%—0.061% and 0.033%—0.054%, respectively. The content of jujuboside B was 0.008%—0.046% and 0.005%—0.046%, respectively. **Conclusion** By correlation analysis, there was no significant difference in the content of each component among the seven major production areas. The producing areas with high spinosin content are Linfen,

收稿日期: 2018-12-13

基金项目: 国家中药标准化项目: 柴胡等 9 种中药饮片标准化建设——酸枣的野生抚育规范和标准研究 (ZYBZH-Y-JIN-34)

作者简介: 周赛男, 硕士研究生。E-mail: 1091500177@qq.com

*通信作者 陈安家, 博士, 教授, 主要从事药物分析学研究。E-mail: chenanjia888@163.com

郭宝林, 研究员, 博士生导师, 主要从事中药资源、鉴定、栽培研究。Tel: (010)57833134 E-mail: guobaolin010@163.com

Shanxi (including Daning and Jixian), Shexian, Hebei, Qian'an, Hebei, Qingyang, Gansu, Meixian, Shaanxi, Heyang, Shaanxi, Jianchang, Liaoning, and Jixian, Tianjin. The producing areas with high content of jujuboside A are most places of Shandong province, Neiqiu, Hebei and Weinan, Shaanxi. Considering the content of two kinds of components, Shandong Province is generally high and has little change. The correlation analysis also showed that the content of two flavonoids had good correlation, but the content of two saponins had poor correlation.

Key words: *Ziziphi Spinosae Semen*; spinosin; 6'''-ferulic acid spinosin; jujuboside A; jujuboside B; UPLC-UV-ELSD; content determination

酸枣仁为鼠李科植物酸枣 *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chou 的干燥种子^[1], 是我国传统中药, 具有宁心安神、敛汗生津等功效, 又是药食同源的品种, 在保健食品中的应用也非常广泛, 酸枣仁已经成为备受关注的中药材。由于酸枣广泛分布于辽宁、内蒙古、河北、山东、山西、河南、陕西、甘肃、宁夏、新疆、江苏、安徽等省, 作为来源于野生资源的药材, 产地对酸枣仁质量的影响十分重要, 但关于不同产地酸枣仁的质量研究不多, 闫艳等^[2]报道了采自山西 (12 个县)、山东 (3 个县)、河北 (3 个县)、河南 (2 个县) 和陕西 (1 个县) 21 个样本中酸枣仁中斯皮诺素、酸枣仁皂苷 A 和 B 的含量, 发现山西闻喜、太谷和榆次, 以及山东莱芜、青州、平邑产酸枣仁各成分含量较高, 其他研究者虽然测定了多个来源的样本^[3-7], 但样本来源无法确定是采集地还是购买地或获得地, 因此无法用来判断产地药材质量。

本实验着重于根据资源数量的产区分, 再比较各产区的药材质量。通过深入的资源调查和整理, 并参照市场上对酸枣仁资源的产区划分方法, 可以将全国的酸枣仁资源分为 7 个产区: ①河北赞皇产区: 以赞皇加工集散地为中心的河北中部和南部区域, 也包括邻近的河南少数地区, 主产地有河北石家庄、邢台、邯郸等地; ②河北唐山产区: 河北的东部产区, 包括唐山、秦皇岛等地; ③山东汶上产区: 以山东汶上加工集散地为中心的山东省全地区, 包括山东济南、济宁、淄博、潍坊等地; ④东北产区: 来自于辽宁全省; ⑤陕西产区: 主产区在陕西延安、渭南等地; ⑥山西产区: 以山西临汾、长治、运城为主的产区; ⑦甘肃产区: 甘肃全省。本课题组分 2016 和 2017 2 个年度对上述 7 个产区进行了系统的样品采集, 共收集了 74 份样品 (其中 2016 年 42 份, 2017 年 32 份), 利用课题组前期建立的含量测定方法^[8], 对其中的三萜皂苷 (酸枣仁皂苷 A 和皂苷 B) 和黄酮 (斯皮诺素和 6'''-阿魏酰斯皮诺素) 2 类 4 个主要成分进行了测定, 以呈

现全国各资源产区酸枣仁的质量状况。

1 材料与仪器

1.1 样品

药材于 2016 年样品收集, 收集方式为于酸枣仁产新期 (8 月中旬—10 月上旬) 后的 10 月下旬, 在 3 大酸枣仁加工集散地 (河北赞皇、山东汶上和河北内丘), 经中药材天地网信息站和各集散地专营商户的协助, 向各加工商户追踪药材原产地, 收集加工好的酸枣仁药材每份不少于 100 g; 2017 年的样品为 9 月下旬到 10 月上旬直接到各个主要产区自行采集, 即每个产区采集 3 个产地, 每个样品来自 20 株以上个体, 每个个体采集约 20 粒果实, 其中河北内丘、涉县和北京百望山 3 个产地, 取了 3 个重复的样品, 晾干果实去果肉去壳。全部样品经中国医学科学院药用植物研究所郭宝林研究员鉴定为鼠李科植物酸枣 *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chow 的干燥种子。样品处理完后均在本年度完成测定。

1.2 药品及试剂

对照品斯皮诺素、6'''-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷 A 和酸枣仁皂苷 B 均购自成都曼思特生物科技有限公司, 质量分数均大于 98%。乙腈 (色谱纯) 购于美国 Fisher 公司; 蒸馏水购于杭州娃哈哈集团有限公司; 其他溶剂均为分析纯。

1.3 仪器

ACQUITY UPLC (美国 Waters 公司) 包括四元高压梯度泵、真空脱气机、自动进样器、柱温箱、ELS 检测器、TUV 检测器、Empower 色谱工作站, AT261DeltaRange 十万分之一天平 (METTLER TOLEDO 仪器有限公司), FA210N 电子天平 (上饶市鸿翔实业有限公司)。

2 方法与结果

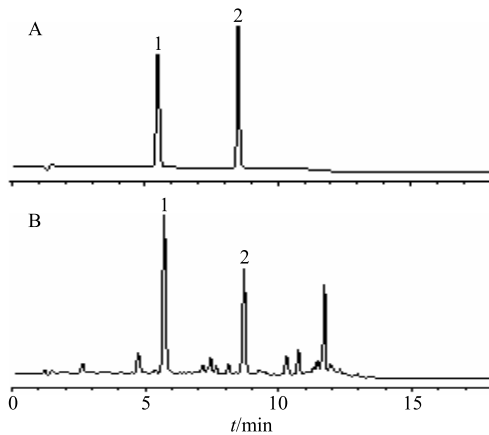
2.1 对照品溶液的制备

分别精密称取 4 种对照品适量于 5 mL 量瓶中, 甲醇溶解, 定容至刻度, 得含斯皮诺素 2.110 mg/mL、6'''-阿魏酰斯皮诺素 1.950 mg/mL、酸枣仁皂苷 A 2.176 mg/mL、酸枣仁皂苷 B 1.004 mg/mL

的对照品储备液,并各取 1 mL 置 5 mL 量瓶中,定容,即得混合对照品储备液。

2.2 供试品溶液的制备

精密称取干燥药材粉末(过 3 号筛)1.0 g 于 50 mL 具塞锥形瓶中,精密加入 30 mL 的 70%乙醇,常温超声提取(功率 500 W,频率 40 kHz)90 min,滤过,滤渣用 8 mL 的 70%乙醇洗涤,合并滤液与洗液,将其转移至旋蒸瓶中,旋干,用甲醇定容至 5 mL 量瓶中,摇匀,0.22 μm 微孔滤膜滤过,取续滤液,即得。



A-对照品 UV 色谱图 B-样品 UV 色谱图 C-对照品 ELSD 色谱图 D-样品 ELSD 色谱图 1-斯皮诺素 2-6'''-阿魏酰斯皮诺素 3-酸枣仁皂苷 A 4-酸枣仁皂苷 B

A-reference substance UV chromatogram B-sample UV chromatogram C-reference substance ELSD chromatogram D-sample ELSD chromatogram

2.3 色谱条件

ACQUITY C_{18} 柱(150 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm),流动相为乙腈-水(0.1%甲酸),梯度洗脱(0~4 min, 14.5%~16% A; 4~5 min, 16%~20% A; 5~9 min, 20% A; 9~11 min, 20%~37% A; 11~17 min, 37% A; 17~19 min, 37%~100% A; 19~22 min, 100% A; 22~24 min, 100%~14.5% A; 24~27 min, 14.5% A);体积流量 0.3 mL/min;柱温 35 $^{\circ}\text{C}$;进样量 3 μL 。UV 检测波长 335 nm;ELSD 条件漂移管温度 60 $^{\circ}\text{C}$,气压 172 kPa。色谱图见图 1。

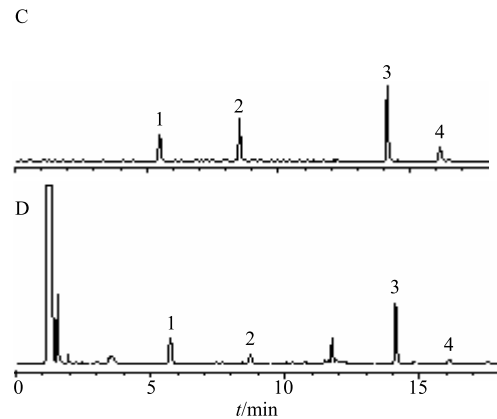


图 1 酸枣仁 4 种成分的 UPLC 色谱图

Fig. 1 UPLC of four components in *Ziziphi Spinosae Semen*

2.4 方法学考察

2.4.1 线性关系 精密吸取混合对照品储备液 2.5 mL 置 5 mL 量瓶中,定容,逐级稀释,即得各系列的混合对照品溶液。按照“2.3”项下条件进样 3 μL ,其中斯皮诺素和 6'''-阿魏酰斯皮诺素以 UV 检测峰面积(Y)对对照品浓度(X)进行线性回归,酸枣仁皂苷 A 和酸枣仁皂苷 B 以 ELSD 检测峰面积的对数(Y)和对照品浓度的对数(X)进行线性回归,得各对照品回归方程、相关系数及线性范围见表 1。

2.4.2 精密度试验 精密吸取对照品溶液按“2.3”项下色谱条件,于 1 d 内连续进样,记录峰面积。结果显示,对照品斯皮诺素、6'''-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷 A 和酸枣仁皂苷 B 日内峰面积 RSD 分别为 1.73%、1.89%、2.74%、2.94%;连续 3 d 内每天连续进样 6 次,测得日间峰面积 RSD 分别为 2.54%、2.78%、3.15%、3.03%。

表 1 4 个化合物的线性方程、相关系数和线性范围

Table 1 Linear equation, correlation coefficient and linear range of the four compounds

化合物	线性方程	r	线性范围/(mg $\cdot\text{L}^{-1}$)
斯皮诺素	$Y=3.300\times 10^7 X+2\ 648$	0.999 9	26.38~422.00
6'''-阿魏酰斯皮诺素	$Y=2.534\times 10^7 X+186\ 526$	0.999 5	24.38~390.00
酸枣仁皂苷 A	$Y=1.472 X+7.590$	0.999 7	27.20~435.20
酸枣仁皂苷 B	$Y=1.284 X+7.330$	0.998 4	12.60~200.80

2.4.3 重复性试验 取样品粉末 6 份,分别按“2.2”项下方法制备供试品溶液,按“2.3”项下色谱条件测定,计算斯皮诺素、6'''-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷 A、酸枣仁皂苷 B 的 RSD 分别为 2.35%、2.05%、2.75%、3.32%。

2.4.4 稳定性试验 取同一份供试品溶液,分别于 0、2、4、8、12、24 h 进样测定。计算斯皮诺素、

6"-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷 A、酸枣仁皂苷 B 含量的 RSD 分别为 2.43%、2.25%、2.83%、3.02%。

2.4.5 加样回收率试验 取已测定的供试品粉末 9 份, 每份各约 0.5 g, 精密称定, 置 50 mL 的具塞锥形瓶中, 精密加入对照品斯皮诺素、6"-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷 A、酸枣仁皂苷 B, 按照“2.1”项下方法平行制备, 按照“2.3”项下色谱方法测定, 测得 4 种化合物的平均回收率分别为 99.72%、101.62%、97.21%、93.38%, RSD 为 2.54%、2.78%、3.15%、3.03%。

2.5 样品的含量测定

样品的含量测定结果见表 2~5。结果显示, 2016 年度酸枣仁样品中斯皮诺素的质量分数在 0.052%~0.102%, 6"-阿魏酰斯皮诺素在 0.021%~0.072%, 酸枣仁皂苷 A 在 0.016%~0.061%, 酸枣仁皂苷 B 在 0.008%~0.046%。2017 年度酸枣仁样品中斯皮诺素在 0.049%~0.144%, 6"-阿魏酰斯皮诺素在 0.026%~0.088%, 酸枣仁皂苷 A 在 0.033%~0.054%, 酸枣仁皂苷 B 在 0.005%~0.046%。

表 2 2016 年酸枣仁中 2 种黄酮和 2 种皂苷的含量测定 ($n=3$)

Table 2 Content determination of two flavonoids and two saponins in *Ziziphi Spinosae Semen* in 2016 ($n=3$)

产区	产地	样品编号	质量分数/%			
			斯皮诺素	6"-阿魏酰斯皮诺素	酸枣仁皂苷 A	酸枣仁皂苷 B
东北产区	辽宁朝阳	DB16-1	0.081	0.056	0.046	0.023
	辽宁朝阳	DB16-2	0.075	0.051	0.046	0.019
	辽宁葫芦岛	DB16-3	0.077	0.046	0.050	0.025
	辽宁凌源	DB16-4	0.055	0.021	0.016	0.012
	辽宁凌源	DB16-5	0.082	0.047	0.024	0.012
山东汶上产区	山东济南	WS16-1	0.081	0.050	0.053	0.018
	山东济南	WS16-2	0.091	0.048	0.061	0.018
	山东济南	WS16-3	0.079	0.049	0.054	0.022
	山东济南	WS16-4	0.079	0.055	0.049	0.021
	山东淄博	WS16-5	0.082	0.066	0.052	0.023
	山东淄博	WS16-6	0.085	0.048	0.057	0.023
	山东淄博	WS16-7	0.092	0.049	0.061	0.028
	山东临沂	WS16-8	0.089	0.051	0.062	0.040
	山东临沂	WS16-9	0.079	0.042	0.050	0.028
	山东临沂	WS16-10	0.092	0.072	0.045	0.023
	山东枣庄	WS16-11	0.083	0.053	0.056	0.029
	山东枣庄	WS16-12	0.088	0.051	0.061	0.018
	山东日照	WS16-13	0.081	0.042	0.045	0.018
	山东潍坊	WS16-14	0.087	0.053	0.054	0.021
	山东东平	WS16-15	0.084	0.052	0.060	0.024
河北赞皇产区	河北邢台内丘	ZH16-1	0.082	0.061	0.056	0.028
	河北石家庄元氏	ZH16-2	0.060	0.042	0.052	0.024
	河南洛阳	ZH16-3	0.089	0.060	0.049	0.024
河北唐山产区	河北唐山	TS16-1	0.078	0.055	0.034	0.016
	河北唐山	TS16-2	0.081	0.046	0.032	0.008
陕西产区	陕西	SAX16-1	0.078	0.043	0.044	0.046
	陕西	SAX16-2	0.077	0.054	0.031	0.011
	陕西眉县	SAX16-3	0.097	0.035	0.024	0.016
	陕西渭南	SAX16-4	0.077	0.061	0.054	0.029
山西产区	山西临汾	SX16-1	0.081	0.061	0.045	0.015
	山西临汾大宁	SX16-2	0.075	0.034	0.030	0.009
	山西临汾大宁	SX16-3	0.085	0.049	0.034	0.014
	山西临汾吉县	SX16-4	0.102	0.049	0.047	0.011
	山西临汾吉县	SX16-5	0.095	0.056	0.045	0.015
	山西安泽整片	SX16-6	0.083	0.040	0.033	0.014
	山西襄垣马岭垴	SX16-7	0.069	0.051	0.023	0.012
	山西沁县北上寺村	SX16-8	0.073	0.051	0.032	0.010
	山西武乡县东寨底村	SX16-9	0.052	0.031	0.026	0.013
	山西黎城东阳关	SX16-10	0.078	0.041	0.034	0.010
	山西高平	SX16-11	0.067	0.031	0.041	0.011
甘肃产区	甘肃	GS16-1	0.078	0.058	0.044	0.011
	甘肃	GS16-2	0.069	0.058	0.033	0.008

表 3 2017 年酸枣仁中 2 种黄酮和 2 种皂苷的含量测定结果 ($n=3$)Table 3 Content determination of two flavonoids and two saponins in *Ziziphi Spinosae Semen* in 2017 ($n=3$)

产区	产地	样品编号	质量分数/%			
			斯皮诺素	6'''-阿魏酰斯皮诺素	酸枣仁皂苷 A	酸枣仁皂苷 B
东北产区	辽宁朝阳	DB17-1	0.053	0.045	0.035	0.005
	辽宁喀左	DB17-2	0.065	0.053	0.039	0.009
	辽宁建昌	DB17-3	0.126	0.085	0.048	0.007
山西产区	山西万荣	SX17-1	0.049	0.032	0.050	0.010
	山西临汾县底镇	SX17-2	0.112	0.084	0.048	0.016
	山西翼城	SX17-3	0.054	0.041	0.038	0.007
陕西产区	陕西乾县	SAX17-1	0.078	0.059	0.042	0.011
	陕西澄城	SAX17-2	0.079	0.056	0.044	0.006
	陕西合阳	SAX17-3	0.101	0.067	0.049	0.009
山东产区	山东莱芜茶业口镇	SD17-1	0.064	0.026	0.033	0.019
	山东枣庄市	CQSD17-2	0.079	0.057	0.036	0.008
	山东临沂沂水县	CQSD17-3	0.083	0.050	0.046	0.013
	山东济南长清区万德镇	CQSD17-4	0.089	0.056	0.046	0.014
甘肃产区	甘肃庆阳市宁县	CQGS17-1	0.080	0.045	0.046	0.007
	甘肃庆阳市镇原县	GS17-2	0.107	0.069	0.052	0.010
	甘肃平凉市灵台县	GS17-3	0.078	0.048	0.044	0.007
河南产区	河南三门峡市陕县	HN17-1	0.078	0.053	0.043	0.012
	河南林州市	HN17-2	0.088	0.059	0.054	0.007
	河南三门峡市灵宝县	HN17-3	0.085	0.064	0.047	0.016
河北唐山产区	河北唐山迁安市	TS17-1	0.096	0.044	0.041	0.009
	天津蓟县	TS17-2	0.099	0.055	0.045	0.010
	河北唐山迁西县	TS17-3	0.071	0.051	0.047	0.006
河北赞皇产区	河北石家庄元氏县	ZH17-1	0.088	0.042	0.051	0.021
	河北内丘	ZH17-2-1	0.069	0.053	0.039	0.010
	河北内丘	ZH17-2-2	0.072	0.052	0.036	0.017
	河北内丘	ZH17-2-3	0.058	0.047	0.033	0.019
	河北涉县	ZH17-3-1	0.144	0.086	0.038	0.009
	河北涉县	ZH17-3-2	0.137	0.088	0.038	0.010
	河北涉县	ZH17-3-3	0.128	0.080	0.046	0.010
	北京海淀百望山	ZH17-4-1	0.080	0.041	0.038	0.022
	北京海淀百望山	ZH17-4-2	0.066	0.037	0.033	0.019
	北京海淀百望山	ZH17-4-3	0.079	0.032	0.038	0.037

表 4 2016 年不同产区含量平均值结果 ($\bar{x} \pm s, n=3$)Table 4 Average results of content in different producing areas in 2016 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

产地	斯皮诺素/%	6'''-阿魏酰斯皮诺素/%	酸枣仁皂苷 A/%	酸枣仁皂苷 B/%
东北产区	0.074±0.011 ^a	0.044±0.014 ^a	0.037±0.015 ^b	0.018±0.006 ^a
山西产区	0.078±0.014 ^a	0.045±0.010 ^a	0.038±0.015 ^a	0.012±0.002 ^a
陕西产区	0.082±0.010 ^a	0.048±0.012 ^a	0.038±0.014 ^{ab}	0.026±0.016 ^a
山东汶上产区	0.085±0.005 ^a	0.052±0.008 ^a	0.062±0.006 ^b	0.024±0.006 ^a
甘肃产区	0.074±0.006 ^a	0.058±0.001 ^a	0.039±0.008 ^{ab}	0.010±0.002 ^a
河北唐山产区	0.080±0.002 ^a	0.050±0.006 ^a	0.033±0.003 ^{ab}	0.012±0.006 ^a
河北赞皇产区	0.077±0.015 ^a	0.054±0.011 ^a	0.052±0.004 ^b	0.025±0.002 ^a

不同字母表示差异显著, $P<0.05$ Different letters indicate significant differences, $P<0.05$

表 5 2017 年不同产区含量平均值结果 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)Table 5 Average results of content in different producing areas in 2017 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

产区	斯皮诺素/%	6'''-阿魏酰斯皮诺素/%	酸枣仁皂苷 A/%	酸枣仁皂苷 B/%
东北产区	0.081±0.039	0.061±0.021	0.045±0.007	0.007±0.002
山西产区	0.071±0.035	0.052±0.028	0.050±0.007	0.011±0.004
陕西产区	0.086±0.013	0.060±0.006	0.050±0.004	0.009±0.002
山东产区	0.079±0.011	0.047±0.014	0.045±0.008	0.014±0.004
甘肃产区	0.088±0.016	0.054±0.013	0.053±0.005	0.008±0.002
河南产区	0.083±0.005	0.059±0.006	0.054±0.006	0.012±0.004
河北唐山产区	0.089±0.015	0.050±0.006	0.049±0.004	0.008±0.002
河北赞皇产区	0.092±0.032	0.056±0.021	0.043±0.006	0.017±0.008

3 讨论

3.1 不同产地含量差异性分析

以不同产区的酸枣仁 4 种成分的含量为基础, 采用 IBM SPSS Statistics 19 分析软件分别对两年的不同产区的各成分含量进行单因素方差分析。结果显示, 仅有 2016 年的酸枣仁皂苷 A 的含量具有显著差异, 其他成分 (包括 2017 年的 4 种成分, 以及 2016 年的 3 种成分) 均无显著差异, 说明不同产区间的酸枣仁成分含量差异不明显。或者各产区不同产地之间的差异和产区间差异相当。

从全部产地的样品含量来看, 斯皮诺素含量高的有山西临汾 (包括大宁和吉县)、河北涉县、河北迁安、甘肃庆阳、陕西眉县、陕西合阳、辽宁建昌、天津蓟县, 各大产区均有含量高的地区, 各大产区不同产地含量差异比较大, 而山东产区的各产地含量则较为均匀而普遍稍高。酸枣仁皂苷 A 含量高的地点多集中在山东, 以及河北内丘和陕西渭南。综合比较山东产区 2 类成分的含量均较高, 且区域内含量较为均匀。此外 2017 年河北涉县和内丘县的样品为 3 个重复之间比较一致, 而北京百望山的 3 个样品重复之间差异较大, 表明产地内一般来说具有一致性, 也有不同, 进行良种选育既要考虑不同产地, 也要考虑不同的小环境或者个体。

3.2 2 类黄酮和 2 类皂苷之间含量相关性

以所有产地的酸枣仁样品中 2 种黄酮和 2 种皂苷的含量为基础, 采用 IBM SPSS Statistics 19 分析软件进行 2 类成分中 2 个成分之间的含量相关性分析。结果显示, 斯皮诺素和 6'''-阿魏酰斯皮诺素的含量在 2016 年样品中存在正相关 (相关系数为

0.445), 在 2017 年样品中存在显著正相关 (相关系数为 0.839); 酸枣仁皂苷 A 和酸枣仁皂苷 B 的含量在 2016 年样品中存在显著正相关性 (相关系数 0.696), 2017 年样品中无显著相关性 (相关系数为 -0.272)。因此, 2 种黄酮之间含量具有较好的相关性, 而皂苷之间的相关性较差。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 闫 艳, 杜晨辉, 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.
- [3] 张巧月, 杨浩天, 史 贺, 等. HPLC-MS 法同时测定酸枣仁中 9 种成分 [J]. 中草药, 2015, 46(1): 123-127.
- [4] 崔思娇, 罗 洁, 张靓琦, 等. UPLC 同时测定酸枣仁中 4 种活性成分的含量 [J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2013, 15(6): 1323-1327.
- [5] Zhang M C, Zhang Y Q, Xie J B. Simultaneous determination of jujuboside A, B and betulinic acid in *Semen Ziziphi Spinosae* by high performance liquid chromatography-evaporative light scattering detection [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2008, 48(5): 1467-1470.
- [6] Won H K, Zhao B T, Zhang H Y, et al. Quantitative and pattern recognition analyses of magnoflorine, spinosin, 6'''-feruloyl spinosin and jujuboside A by HPLC. [J]. *Arch Pharm Res*, 2014, 37(9): 1139-1147.
- [7] 祝洪艳, 张力娜, 唐 珊, 等. HPLC 法测定 3 个产地酸枣仁中斯皮诺素和酸枣仁皂苷 A、B 的含量 [J]. 药物分析杂志, 2015, 35(12): 1467-1470.
- [8] 周赛男. 简化样品处理快速测定酸枣仁中多种成分含量的研究 [J]. 中国现代中药, 2019, 21(4): 468-472.