

基于 GC-MS 和 PCA 对怒江州 4 个主要产地 及不同加工方式漆油成分分析

李浩成^{1,3}, 唐乙云², 杨绍兵¹, 密春花², 尹安蒙², 张金渝¹

(1. 云南省农业科学院 药用植物研究所, 昆明 650200; 2. 云南省怒江州木本油料产业发展研究所, 云南 泸水 673100;
3. 云南中医药大学 中药学院, 昆明 650500)

摘要:为研究怒江州不同产地漆油成分差异, 比较传统工艺(手工)和现代工艺(机器压榨)制取漆油的优缺点, 了解白漆油和黑漆油的区别, 找到漆油中除脂肪酸外其他功能性成分, 采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对怒江州漆油成分进行测定, 并结合主成分分析(PCA)对怒江州 4 个不同产地漆油脂肪酸组成及含量进行分析。结果表明:怒江州 4 个不同产地漆油脂肪酸组成主要为饱和脂肪酸, 其含量差异显著, 泸水产地的漆油品质较优; 传统工艺与现代工艺制取的漆油脂肪酸含量差异显著, 但两种工艺各具优点; 白漆油脂肪酸含量和黑漆油相差不大; 从 4 个不同产地漆油样品中还检测到了壬二酸、十七烯、角鲨烯, 其在工业生产、医疗保健等方面都具有重要作用。

关键词:漆油; 产地; 加工方式; 气相色谱-质谱联用法; 成分分析; 主成分分析

中图分类号: TS227; O657.6 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2020)09-0092-05

Analysis of lacquer oil component in four main producing areas in Nujiang and different processing methods based on GC-MS and PCA

LI Haocheng^{1,3}, TANG Yiyun², YANG Shaobing¹, MI Chunhua²,
YIN Anmeng², ZHANG Jinyu¹

(1. Institute of Medicine Plants, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650200, China;
2. Yunnan Nujiang Prefecture Woody Oil Industry Development Institute, Lushui 673100, Yunnan, China;
3. College of Traditional Chinese Medicine, Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650500, China)

Abstract: In order to study the difference of lacquer oil component in different producing areas in Nujiang, compare the advantages and disadvantages of traditional (manual) and modern (machine-pressing) processes to produce lacquer oil, understand the differences between white lacquer oil and black lacquer oil, and find out other functional components in lacquer oil except fatty acid, the lacquer oil components in Nujiang were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and the fatty acid composition and content of lacquer oil from four different producing areas in Nujiang was evaluated by principal component analysis (PCA). The results showed that the fatty acids of lacquer oil from four different producing areas in Nujiang were mainly saturated fatty acid, but the contents were

significantly different. The quality of lacquer oil in Lushui was better. The fatty acids contents in lacquer oil prepared by traditional process and modern process were significantly different, and the two processes had their own advantages. There was little difference in the fatty acid content between white lacquer oil and black lacquer oil. Three ingredients, including azelaic acid,

收稿日期: 2019-10-11; 修回日期: 2020-04-17

基金项目: 国家中医药管理局全国中药资源普查项目 (CZY-KJS-2018-004); 怒江州黑漆新品种良种申报及繁育试验项目 (NJLY2017003)

作者简介: 李浩成 (1993), 男, 在读硕士, 研究方向为中药资源开发与利用 (E-mail) 15925151792@163.com。

通信作者: 唐乙云, 高级工程师 (E-mail) 457680244@qq.com; 张金渝, 研究员, 博士 (E-mail) jy Zhang2008@126.com。

heptadecene and squalene, were detected from lacquer oil samples from four different producing areas, which played an important role in industrial production and medical care.

Key words: lacquer oil; producing area; processing method; gas chromatography – mass spectrometry; component analysis; principal component analysis

漆树 (*Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) F. A. Barkl.), 为漆树科 (Anacardiaceae) 漆树属 (*Toxicodendrom*) 的落叶乔木, 别名小木漆、大木漆、山漆等, 是亚洲独有树种, 在我国除吉林、新疆、黑龙江和内蒙古外, 其他地方均有分布, 尤其是在贵州、湖北、云南、四川、陕西等省份分布最广^[1]。漆树主要用于生漆的生产, 是我国非常重要的经济林木^[2]。漆油是由漆树的果实漆树籽通过压榨得到的油, 分为白漆油和黑漆油^[3]。云南食用漆油的地区主要为怒江傈僳族自治州的福贡县、贡山县、兰坪县和泸水市, 以及迪庆藏族自治州的维西傈僳族自治县, 分布较为集中。据报道, 漆油具有散寒、破血除淤的功能, 在妇科上的效果显著, 怒江州傈僳族人民常把漆油当作产妇保健品, 而且漆油还可以治疗老年头晕、气喘, 其所制漆油茶还可用于治疗胃病^[4-5]。据调查, 怒江州食用漆油的民族主要有傈僳族、怒族、独龙族、普米族、景颇族、白族等^[3,6-7]。食用漆油民族之广, 人口之多, 可见漆油在云南怒江州、维西县等地无论是食用还是药用都具有不可估量的价值。

近年来, 国内外学者对云南漆油的研究多停留在其提取工艺和脂肪酸成分的分析, 而对传统工艺和现代工艺制取漆油的优缺点, 白漆油和黑漆油的区别, 云南怒江各主要产地漆油脂肪酸组成及含量的比较研究较少^[5,8]。为此, 本研究以怒江傈僳族自治州4个主要产地漆油为实验材料, 利用气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术对漆油成分进行分析, 并且结合主成分分析 (PCA) 对怒江州不同产地漆油脂肪酸组成及含量进行分析, 以期为更好地开发利用漆油资源提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

漆油采自怒江傈僳族自治州福贡县传统工艺 (手工) 和现代工艺 (机器压榨) 制得白漆油、贡山县传统工艺 (手工) 和现代工艺 (机器压榨) 制得白漆油、泸水市传统工艺 (手工) 制得白漆油和黑漆油、兰坪县传统工艺 (手工) 制得白漆油。黑漆油为漆树科漆树属镇康裂果漆树籽压榨得到, 白漆油为漆

树科漆树属漆树籽压榨得到, 样品信息见表1。

表1 漆油样品信息

| 样品编号 | 种类 | 加工方式 | 产地来源 | 海拔/m |
|------|-----|------|------|---------|
| N1 | 白漆油 | 手工 | 福贡 | 1 190.9 |
| N2 | 白漆油 | 手工 | 贡山 | 1 170.0 |
| N3 | 白漆油 | 手工 | 兰坪 | 1 360.0 |
| N4 | 白漆油 | 手工 | 泸水 | 1 482.0 |
| N5 | 白漆油 | 机器压榨 | 福贡 | 1 190.9 |
| N6 | 白漆油 | 机器压榨 | 贡山 | 1 170.0 |
| N7 | 黑漆油 | 手工 | 泸水 | 1 482.0 |

石油醚 (30 ~ 60 °C, 分析纯)、氢氧化钾 (分析纯)、苯 (色谱纯)、甲醇 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司。

Agilent 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪、DB-WAX 弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 美国 Agilent 公司; CP214 电子天平, 奥豪斯仪器 (上海) 有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 漆油的成分分析

1.2.1.1 甲酯化

取漆油样 0.3 g 放入 10 mL 具塞试管中, 加入体积比为 1:1 的石油醚-苯 2 mL, 再加入 2 mL 0.4 mol/L 的氢氧化钾-甲醇溶液, 振荡摇匀后于常温下静置 10 min, 加入适量去离子水, 静置分层后取上层液体, 供 GC-MS 分析^[9]。

1.2.1.2 GC-MS 分析

使用 Agilent 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪。GC 条件: 色谱柱为 DB-WAX 弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 升温程序为 150 °C 保持 2 min, 以 6 °C/min 升至 230 °C, 保持 15 min; 载气 (He) 流速 1.0 mL/min; 进样量 1 μL; 分流比 80:1。MS 条件: 电子电离源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 250 °C; 扫描方式为全扫描; 扫描范围 (*m/z*) 10 ~ 400^[9]。

1.2.2 数据处理

通过保留时间结合 GC-MS NIST11 谱库进行定性, 通过面积归一法定量。采用 Microsoft Excel 2016 进行数据整理, 应用 SPSS 19.0 统计软件进行差异显著性分析, 应用 SIMCA 14.1 软件进行 PCA,

观察样品的离散、聚集,分析怒江4个不同产地漆油脂肪酸组成。

2 结果与分析

2.1 不同产地漆油脂肪酸组成分析

2.1.1 不同产地漆油的脂肪酸组成及含量

应用 GC-MS 分析 4 个不同产地的漆油样品 (N1、N2、N3、N4), 得到其总离子流图 (略), 通过提取脂肪酸甲酯特征离子, 与 NIST11 谱库进行比对, 标样验证后得到不同产地漆油主要脂肪酸的组成及含量, 结果见表 2。

表 2 4 个不同产地漆油主要脂肪酸组成及含量

| 脂肪酸 | 保留时间/ min | 脂肪酸含量/% | | | |
|------|--------------|---------|--------|--------|--------|
| | | N1 | N2 | N3 | N4 |
| 肉豆蔻酸 | 11.827 | 0.24a | 0.20a | 0.25a | 0.24a |
| 十五烷酸 | 13.498 | 0.08b | 1.05a | 0.09b | 0.12b |
| 棕榈油酸 | 14.837 | 0.88a | 0.53c | 0.61b | 0.54c |
| 棕榈酸 | 15.186 | 64.34a | 62.34b | 62.98b | 55.05c |
| 十七烷酸 | 16.845 | 0.08a | 0.05a | 0.06a | 0.09a |
| 亚油酸 | 18.242 | 2.59b | 0.33d | 1.51c | 10.42a |
| 油酸 | 18.368 | 19.19c | 17.45d | 23.67a | 21.98b |
| 硬脂酸 | 18.871 | 4.93d | 5.13c | 7.16a | 7.07b |
| 花生酸 | 24.553 | 0.80b | 0.67c | 0.91a | 0.69c |

注:表中仅列出已确定的主要脂肪酸成分及含量,未确定的脂肪酸成分未列出;同行不同字母代表差异显著($P < 0.05$)。下同。

由表 2 可知,4 个不同产地漆油中检测出 9 种主要脂肪酸,脂肪酸含量差异显著($P < 0.05$)。福贡、贡山、兰坪、泸水 4 个产地漆油中主要脂肪酸为棕榈酸、油酸、硬脂酸、亚油酸,主要脂肪酸含量分别为 91.05%、85.25%、95.32%、94.52%,其中棕榈酸含量最高,均在 60% 左右。王佳等^[10]分析怒江地区漆树籽油和蜡的脂肪酸成分时发现,当地 4 个不同漆树品种制得的漆蜡(油)中含有大量饱和脂肪酸,其中主要为棕榈酸,此结果与本研究相同。

由表 2 可知,4 个不同产地漆油中脂肪酸差异最显著的是亚油酸、硬脂酸和油酸。样品 N4 中亚油酸含量最高,样品 N3 中油酸、硬脂酸含量最高。4 个不同产地漆油中脂肪酸组成主要为饱和脂肪酸,含量在 60% 以上,其中样品 N3 饱和脂肪酸含量最高,为 71.45%,不饱和脂肪酸主要由油酸、亚油酸、棕榈油酸组成,样品 N4 不饱和脂肪酸含量最高,为 32.94%。棕榈酸具有降低血清中胆固醇含量的作用;硬脂酸可以调节胆酸生成,降低肝脏和血清中胆固醇的含量;亚油酸作为人体不可合

成的必需脂肪酸,可以降低血液中胆固醇含量,预防动脉粥样硬化,减少冠心病的发病率和死亡率;棕榈油酸在一般油料作物中含量稀少,对糖尿病、炎症和代谢综合征具有治疗作用^[11-13]。样品 N1、N3、N4 这 4 种脂肪酸含量接近,都超过了 72%,N4 含量最高,为 73.08%,N2 相对于上述 3 个样品含量较低,为 68.33%。从保健的角度评价 4 个不同产地漆油品质优劣,则是 N4 产地泸水的品质更优。

2.1.2 PCA

通过 PCA 图上分布的散点位置可以很好地对样品的离散和聚集程度进行观察,找出组别或者样品之间的差异^[14-16]。对 N1、N2、N3 和 N4 漆油样品脂肪酸的 GC-MS 数据进行 PCA,各产地漆油样品的空间分布及分离趋势结果如图 1 所示。

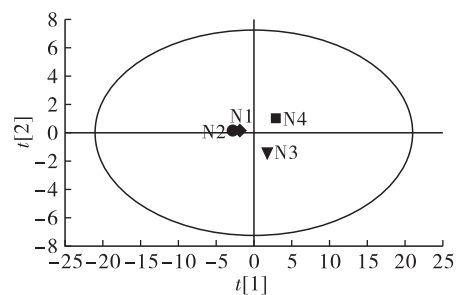


图 1 4 个不同产地漆油脂肪酸 PCA 得分图

由图 1 可知,4 个不同产地的漆油样品 N1 和 N2 聚合度较高,差异较小,即福贡和贡山 2 个产地漆油中的脂肪酸含量差异较小。样品 N3 的位置与样品 N1、N2 和 N4 的位置相对分散,说明样品 N3 与样品 N1、N2 和 N4 之间有差异,即兰坪与福贡、贡山和泸水这 3 个产地之间漆油脂肪酸含量有差异。样品 N4 的位置与样品 N1、N2 和 N3 的位置相对分散,说明样品 N4 与样品 N1、N2 和 N3 之间有差异,即泸水与福贡、贡山和兰坪这 3 个产地之间漆油脂肪酸含量有差异。由 PCA 可知,第 1 主成分贡献率为 86.4%,第 2 主成分贡献率为 10.2%,2 个主成分的累积贡献率为 96.6%,能够反映大多数样品情况。

2.2 传统工艺和现代工艺制取漆油优缺点分析

应用 GC-MS 分别对怒江州福贡县和贡山县传统工艺制取的漆油样品 N1、N2 和现代工艺制取的漆油样品 N5、N6 进行分析,通过提取脂肪酸甲酯特征离子,与 NIST11 谱库进行比对,标样验证后得到 2 个产地不同工艺漆油的主要脂肪酸组成及含量,结果见表 3。

表3 福贡县和贡山县传统工艺和现代工艺制取漆油的主要脂肪酸组成及含量

| 脂肪酸 | 保留时间/ min | 脂肪酸含量/% | | | |
|------|--------------|---------|--------|--------|--------|
| | | N1 | N5 | N2 | N6 |
| 肉豆蔻酸 | 11.827 | 0.24b | 0.19c | 0.20c | 0.54a |
| 十五烷酸 | 13.498 | 0.08c | 0.54b | 1.05a | 0.11c |
| 棕榈油酸 | 14.837 | 0.88a | 0.47c | 0.53b | 0.88a |
| 棕榈酸 | 15.186 | 64.34a | 49.20c | 62.34b | 48.60d |
| 十七烷酸 | 16.845 | 0.08a | 0.04b | 0.05b | - |
| 亚油酸 | 18.242 | 2.59a | 0.22d | 0.33c | 0.78b |
| 油酸 | 18.368 | 19.19a | 16.75c | 17.45b | 1.00d |
| 硬脂酸 | 18.871 | 4.93c | 5.77a | 5.13b | 3.21d |
| 花生酸 | 24.553 | 0.80b | 0.85a | 0.67c | 0.66c |

由表3可知,从漆油中检测出9种主要脂肪酸,福贡县和贡山县传统工艺与现代工艺制取的漆油脂肪酸含量差异显著,福贡县和贡山县传统工艺制取的漆油主要脂肪酸含量分别为93.13%和87.75%,现代工艺制取的漆油主要脂肪酸含量分别为74.03%和55.78%,2个产地漆油主要脂肪酸含量传统工艺比现代工艺制取漆油的高,可能是因为机器压榨时挤压力较传统工艺大,压榨出来的成分较完全,包含了除油脂类成分以外的其他多种成分,而传统工艺压榨时挤压力小,主要压榨出油脂类成分。2个产地传统工艺漆油主要脂肪酸棕榈酸、油酸含量较现代工艺制取的高,差异显著。

漆树籽的籽皮和籽核可以分别制得漆蜡和漆油,传统漆油制作工艺不去籽皮和籽核,直接将漆树籽收集后经春漆树籽、翻炒漆树籽面、搭“汁摆”、压榨等过程制取漆油,制得的漆油呈固态,制作过程虽然较机器压榨的耗时长,出油量,但所制漆油的润滑度较机器压榨制得的漆油好,漆油味道更“纯正”^[3]。为了提高出油率,现代工艺通常把漆树籽分为籽皮和籽核,通过机器压榨法或溶剂法分别制取漆蜡和漆油,民间多用机器压榨法,过滤后制得的漆油呈液态,漆蜡呈固态^[2,8,17]。现代工艺制取的漆油相比传统工艺,其出油率高,杂质少,但制作成本较高,漆油的抗氧化能力降低,易变质,而且液态漆油相比传统工艺制得的固态漆油不方便携带。由此可见,传统工艺有其独特之处,值得传承和考究。

2.3 白漆油和黑漆油的差异

应用GC-MS分别对怒江州泸水市传统工艺制取的白漆油样品N4和黑漆油样品N7进行分析,通过提取脂肪酸甲酯特征离子,与NIST11谱库进行比对,标样验证后得到泸水市传统工艺制取白漆油和黑漆油的主要脂肪酸组成及含量,结果见表4。

表4 泸水市白漆油和黑漆油主要脂肪酸组成及含量

| 脂肪酸 | 保留时间/ min | 脂肪酸含量/% | |
|------|--------------|---------|-------|
| | | N4 | N7 |
| 肉豆蔻酸 | 11.827 | 0.24 | 0.21 |
| 十五烷酸 | 13.498 | 0.12 | 0.08 |
| 棕榈油酸 | 14.837 | 0.54 | 0.47 |
| 棕榈酸 | 15.186 | 55.05 | 58.58 |
| 十七烷酸 | 16.845 | 0.09 | 0.28 |
| 亚油酸 | 18.242 | 10.42 | 10.22 |
| 油酸 | 18.368 | 21.98 | 18.82 |
| 硬脂酸 | 18.871 | 7.07 | 5.73 |
| 花生酸 | 24.553 | 0.69 | 0.75 |

由表4可知,从漆油中检测出9种主要脂肪酸,泸水市传统工艺制取白漆油和黑漆油主要脂肪酸含量分别为96.20%和95.14%,白漆油和黑漆油主要脂肪酸含量相差不大,黑漆油主要脂肪酸除棕榈酸、十七烷酸和花生酸外,其他6种脂肪酸含量均低于白漆油。黑漆油和白漆油在颜色、气味、润滑度上有显著差异,相关研究还有待进一步分析。

2.4 不同产地漆油中其他成分含量

通过GC-MS分析4个不同产地样品(N1、N2、N3、N4),与NIST11谱库进行比对,得到不同产地漆油的其他成分含量,结果见表5。

表5 不同产地漆油其他成分含量

| 成分 | 保留时间/ min | 含量/% | | | |
|-----|--------------|------|------|------|------|
| | | N1 | N2 | N3 | N4 |
| 壬二酸 | 8.909 | 0.02 | 0.05 | 0.01 | 0.03 |
| 十七烯 | 13.178 | 0.01 | - | - | 0.02 |
| 角鲨烯 | 28.095 | - | 0.23 | - | - |

注:“-”为未检出。

由表5可知:4个产地的漆油中都含有壬二酸成分,其主要用于生产壬二酸二辛酯增塑剂,也可用于生产润滑剂、香料等,同时,壬二酸具有抗菌性,可用于痤疮、酒糟鼻、黄褐斑、皮肤色素沉着过多症等的治疗^[18-20]。福贡和泸水产地的N1和N4样品含有十七烯成分,可用于有机合成。贡山产地的N2样品含有角鲨烯成分。角鲨烯具有较强的生物活性,在深海鱼类中含量较多,在日常植物油脂中含量较少,可以减少亚硝胺致癌物的产生,对肿瘤细胞的生长具有抑制作用,可用于抗肿瘤,还可用于高血脂、皮炎、痤疮等症状的治疗^[21-25]。

从4个不同产地漆油样品中筛选的除脂肪酸外的其他3个成分,在工业生产、医疗保健等方面都具有重要作用,可以促进漆油功能性的研究和开发,还可以挖掘像角鲨烯等活性成分的潜在来源。

3 结论

本研究通过GC-MS联用技术对怒江州4个不

同产地传统工艺制取漆油的脂肪酸及其他成分进行分析测定。结果表明:怒江州不同产地漆油的脂肪酸含量差异显著,其中棕榈酸含量最高,在60%左右;产地泸水的白漆油的品质更优;结合PCA法,福贡和贡山产地漆油脂肪酸含量差异小,其相比于兰坪和泸水,漆油脂肪酸含量差异较大。

通过GC-MS联用技术对福贡县和贡山县传统工艺和现代工艺制取的漆油样品进行分析发现,2个产地传统工艺制取的漆油脂肪酸含量较现代工艺制取的漆油脂肪酸含量高。传统工艺制取漆油相比现代工艺虽然出油率低、耗时较长,但成本低、易于携带、不易变质、气味浓郁和润滑度高。通过GC-MS联用技术对泸水市传统工艺制取的白漆油和黑漆油成分进行分析发现,白漆油主要脂肪酸含量和黑漆油相差不大,白漆油除棕榈酸、十七烷酸和花生酸外其他脂肪酸含量均高于黑漆油。白漆油和黑漆油在颜色、气味、润滑度上具有显著差异。本研究从怒江州不同产地漆油中检测出了壬二酸、十七烯、角鲨烯3种在工业生产或医疗保健上具有显著价值的物质,对漆油功能性研究及一些具有生物活性成分潜在来源的寻找具有促进作用。

日常食用的芒果和漆树同科,人们在食用芒果时,部分人会产生过敏反应,与部分人食用漆蜡(油)产生的过敏反应相似,推测两种食材应该具有相同的过敏物质。导致人体对芒果过敏的物质为蒽烯、漆酚、Adipostatin A和柠檬烯。本研究在寻找其他有价值的物质时,通过和NIST11谱库进行比对,未发现上述4种物质。因此,漆蜡(油)的过敏原可能另有其物。在今后对漆蜡(油)的研究过程中,可以扩大采样范围,增加采样品种,收集更大的样本信息进行分析,并结合药理实验,对漆蜡(油)中的过敏物质进行确定。

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[M]. 北京:科学出版社,1980:66.

[2] 张宇思,姜洪芳,肖正春. 漆树籽植物资源及其开发利用[J]. 中国野生植物资源,2017,36(6):1-4.

[3] 高志英,沙丽娜. 傣族漆油饮食文化论[J]. 民族学刊,2015,6(5):54-63.

[4] 任英杰,吴茂玉,张飞龙. 漆籽资源的综合开发利用[J]. 中国生漆,2011,30(1):25-28.

[5] 林军,郭玉华,李全,等. 怒江漆油中高级脂肪酸成分[J]. 云南化工,2002(5):18-19.

[6] 韩汉白,崔明昆. 怒族对漆树利用的民族植物学研究[J]. 原生态民族文化学刊,2012,4(2):2-10.

[7] 周国雁,伍少云,胡忠荣,等. 独龙族农业生物资源及其

传统知识调查[J]. 植物遗传资源学报,2011,12(6):998-1003.

[8] 陈国庆. 漆油的提取工艺研究[J]. 云南科技管理,2016,29(1):61-63.

[9] 邵凤侠,王森,余江帆. 南北产区不同品种漆树种仁含油率及漆油成分分析[J]. 经济林研究,2016,34(4):67-72.

[10] 王佳,王森,邵凤侠,等. 怒江地区漆树籽油和蜡的脂肪酸成分分析[J]. 中国粮油学报,2019,34(6):68-80.

[11] 王成章. 漆籽漆蜡(油)的化学组成和开发前景[J]. 林业科技通讯,2001(9):5-6.

[12] WU Y, LI R, HILDEBRAND D F. Biosynthesis and metabolic engineering of palmitoleate production, an important contributor to human health and sustainable industry[J]. Prog Lipid Res,2012, 51(4):340-349.

[13] 陈银基,鞠兴荣,周光宏. 饱和脂肪酸分类与生理功能[J]. 中国油脂,2008,33(3):35-39.

[14] TRYGG J, HOLMES E, LUNDSTEDT T. Chemometrics in metabolomics[J]. J Proteome Res, 2007, 6(2):469-479.

[15] 阿基业. 代谢组学数据处理方法——主成分分析[J]. 中国临床药理学与治疗学,2010,15(5):481-489.

[16] JIYE A, TRYGG J, GULLBERG J, et al. Extraction and GC/MS analysis of the human blood plasma metabolome [J]. Anal Chem, 2005, 77(24): 8086-8094.

[17] 胡亿明,谢碧霞,余江帆. 溶剂法萃取漆油的工艺研究[J]. 中南林业科技大学学报,2009,29(4):59-63.

[18] 陈冠容. 壬二酸的药理作用和临床应用[J]. 中国医院药学杂志,2002(4):50-51.

[19] CAVICCHINI S, CAPUTO R. Long-term treatment of acne with 20% azelaic acid cream [J]. Acta Derm Venereol Suppl (Stockh), 1989, 143: 40-44.

[20] KATSAMBAS A, GRAUPE K, STRATIGOS J. Clinical studies of 20% azelaic acid cream in the treatment of acne vulgaris. Comparison with vehicle and topical tretinoin[J]. Acta Derm Venereol Suppl (Stockh), 1989, 143: 35-39.

[21] TOMITA Y. Immunological role of vitamin A and its related substances in prevention of cancer [J]. Nutr Cancer,1983,5(3/4):187-194.

[22] OHKUMA T, OTAGIRI K, TANAKA S, et al. Intensification of host's immunity by squalene in sarcoma 180 bearing ICR mice[J]. J Pharmacobiodyn, 1983, 6(2): 148-151.

[23] 周金煦,李晓玉,汤宝娣,等. 角鲨烯的抗肿瘤和免疫调节作用[J]. 中国药理学与毒理学杂志,1990,4(2):151-152.

[24] GARCIA-BERMEDEZ J, BAUDRIER L, BAYRAKTAR E C, et al. Squalene accumulation in cholesterol auxotrophic lymphomas prevents oxidative cell death[J]. Nature, 2019, 567(7746): 118-122.

[25] 赵振东,孙震. 生物活性物质角鲨烯的资源及其应用研究进展[J]. 林产化学与工业,2004(3):107-112.