

基于色度-成分含量关联性的酸枣仁炒制程度判别研究^Δ

李园^{1,2*}, 柳艳梅^{1,2}, 黄成¹, 朋汤义¹, 韩燕全^{1,2,3,4#}(1. 安徽中医药大学第一附属医院药学部/国家中医药管理局中药制剂三级实验室, 合肥 230031; 2. 安徽中医药大学药学院, 合肥 230012; 3. 安徽省药物制剂技术与应用重点实验室, 合肥 230012; 4. 安徽省中医药科学院药物制剂研究所, 合肥 230012)

中图分类号 R283.3;R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2026)09-1148-07

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2026.09.07



摘要 目的 探究酸枣仁炒制过程中成分含量与色度的相关性,为酸枣仁炒制程度提供判别指标。方法 采用清炒法制备不同炒制时间点的样品,以超高效液相色谱法定量分析酸枣仁生品与不同炒制时间点样品中8种主要成分(腺苷、木兰花碱、酸枣仁皂苷A、斯皮诺素、6''-阿魏酰斯皮诺素、白桦脂酸、油酸、亚油酸),以紫外分光测色仪测定其色度值,应用Pearson相关性分析、线性回归分析、主成分分析(PCA)、聚类热图分析(CHA)、偏最小二乘判别分析(PLS-DA)等多种分析方法分析不同炒制时间点的酸枣仁色度值与其成分含量之间的相关性及其差异,以明确其炮制终点。结果 随炒制时间延长,亚油酸、油酸含量降低,其余成分含量升高;色度值L*和E*ab下降,a*缓慢上升。Pearson相关性分析显示,L*、E*ab与腺苷、斯皮诺素、6''-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷A、白桦脂酸和木兰花碱含量均呈显著负相关($P < 0.05$)。线性回归分析结果表明,可通过分析酸枣仁粉末色度值,初步预测该药材中腺苷等6种成分的含量。PCA和CHA可区分生品与炒制品。PLS-DA结果表明,L*、E*ab、a*、亚油酸含量、油酸含量是影响不同炒制时间点酸枣仁颜色与质量的主要差异性参数。炒制9~10 min时,L*和E*ab降至最低且稳定,a*较高且变化平缓;同时,除亚油酸、油酸外的6种成分含量均达到峰值。结论 酸枣仁的色度值与腺苷等6种成分含量呈现出显著的相关性,其最佳炒制时间范围为9~10 min。所建立的色度-成分含量关联分析方法切实可行,可用于酸枣仁炒制程度的判别。

关键词 酸枣仁;色度;成分含量;炒制程度;色差分析技术;化学模式识别

Study on the discrimination of roasting degree of *Ziziphus jujuba* based on the correlation of colorimetric values with component content

LI Yuan^{1,2}, LIU Yanmei^{1,2}, HUANG Cheng¹, PENG Tangyi¹, HAN Yanquan^{1,2,3,4}(1. Dept. of Pharmacy, the First Affiliated Hospital of Anhui University of Chinese Medicine/Grade III Laboratory for Traditional Chinese Medicine Preparations, National Administration of Traditional Chinese Medicine, Hefei 230031, China; 2. College of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012, China; 3. Key Laboratory of Pharmaceutical Preparation Technology and Application of Anhui Province, Hefei 230012, China; 4. Institute of Pharmaceutical Preparation, Anhui Academy of Traditional Chinese Medicine, Hefei 230012, China)

ABSTRACT **OBJECTIVE** To investigate the correlation of component content with colorimetric values during the roasting process of *Ziziphus jujuba*, and to provide criteria for discriminating the roasting degree of *Z. jujuba*. **METHODS** Samples were prepared by dry stir-frying for different roasting times. The eight main components in raw *Z. jujuba* and the samples stir-fried for different roasting times-namely adenosine, magnoflorine, jujuboside A, spinosin, 6''-feruloylspinosin, betulinic acid, oleic acid, and linoleic acid-were quantitatively analyzed using ultra-performance liquid chromatography. The chromaticity values were determined using a UV spectrophotometer. The correlation and differences between the chromaticity values of *Z. jujuba* at different roasting times and their components content were analyzed by Pearson correlation analysis, linear regression analysis, principal

Δ 基金项目 国家中医药管理局朋汤义全国老药工传承工作室建设项目(No. 国中医药人教函[2024]255号);安徽省名中医师工作室项目(No. 皖中医药发展秘[2023]23号);安徽省徽派中药炮制流派工作室项目(No. 皖中医药发展秘[2021]30号)

* 第一作者 主管中药师, 硕士研究生。研究方向: 中药炮制。
E-mail: 708948512@qq.com

通信作者 主任中药师, 博士生导师, 博士。研究方向: 中药炮制与质量控制。E-mail: hyquan2003@163.com

component analysis (PCA), cluster heatmap analysis (CHA), and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) to clarify the processing endpoint. **RESULTS** As the roasting time increased, the contents of linoleic acid and oleic acid decreased, while the contents of other components exhibited an increasing trend. Concurrently, the colorimetric value L* and E*ab were observed to decline, whereas the a*

value demonstrated a gradual increase. Pearson correlation analysis revealed that L^* and E^*ab exhibited a significant negative correlation with the contents of adenosine, spinosin, 6''-feruloylspinosin, jujuboside A, betulinic acid and magnoflorine ($P < 0.05$). The results of linear regression analysis indicate that the content of six components, including adenosine, in the medicinal material can be preliminarily predicted by analyzing the colorimetric values of *Z. jujuba* powder. PCA and CHA successfully classified raw and stir-fried samples. The PLS-DA results indicated that L^* , E^*ab , a^* , linoleic acid content, and oleic acid content were the main parameters that differentiated the color and quality of *Z. jujuba* at different roasting times. After frying for 9 to 10 minutes, the colorimetric values L^* and E^*ab decreased to their minimum values and stabilized, while a^* remained consistently high with little variation; simultaneously, the concentrations of the six major components, excluding linoleic acid and oleic acid, reached their peak levels. **CONCLUSIONS** A significant correlation between the colorimetric values of *Z. jujuba* and the contents of six components, including adenosine, is confirmed. The optimal roasting time range is determined to be 9-10 minutes. Furthermore, the colorimetric value-component content correlation analysis method established in this study proved to be practical and applicable for discriminating the roasting degree of *Z. jujuba*.

KEYWORDS *Ziziphus jujuba*; colorimetric values; component content; roasting degree; color difference analysis technology; chemical pattern recognition

酸枣仁为鼠李科枣属植物酸枣 *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H.F.Chou 的干燥成熟种子,始载于《神农本草经》。其味酸、性平,归胆、肝、心经,具有养心补肝、宁心安神、敛汗生津之功效^[1]。现代研究表明,酸枣仁主要含皂苷、黄酮、脂肪酸、挥发油等成分,具有镇静催眠、抗抑郁、抗焦虑等药理活性^[2-3]。酸枣仁饮片主要有生品与炒品两类,临床常用炒制品。研究表明,酸枣仁炒制后部分指标成分含量会发生变化,使其镇静催眠作用增强^[4-5]。

在中药炮制现代研究中,精准把控药材炮制程度是确保药材质量的关键要素。2025年版《中国药典》(一部)中“酸枣仁”项下“炒酸枣仁”条目规定:“取净酸枣仁,照清炒法(通则 0213)炒至鼓起,色微变深,用时捣碎”^[1];各地炮制规范也多描述为“炒至表面微鼓起,色泽加深,取出,放凉,使用时捣碎”^[6]。传统炮制终点的判定,主要依靠老药工对“形、色、气、味”整体感官性状的评判经验,这些经验凝聚了老药工的实践智慧,然而,不同操作者对“鼓起”“色深”“香气”等指标的掌握存在差异,难以形成统一、量化的客观标准,影响饮片质量的稳定性与可控性。

外观色泽是评价中药饮片炮制程度的重要视觉指标,但依据颜色判断其内在“质变”存在主观局限性。色差分析技术通过国际照明委员会 $L^*a^*b^*$ 色度空间系统(其中 L^* 代表明亮度、 a^* 代表红绿轴、 b^* 代表黄蓝轴)定量表征饮片粉末颜色,为炮制终点的客观判定提供了有效手段,可实现色泽数字化表达,已广泛应用于中药炮制领域^[7]。现有酸枣仁的炮制研究多集中于清炒法及炮制后成分含量变化,但炮制过程中饮片色泽与有效成分

动态关联的研究相对较少。本研究以酸枣仁镇静催眠的药效为导向,选取腺苷等8种涵盖关键化学结构类型且与药效密切相关的成分作为指标成分,从颜色-成分相关性视角,采用超高效液相色谱(UPLC)结合色差分析技术,检测酸枣仁生品及不同炒制时间点样品中8种指标成分的含量,同步测定其色度值(L^* 、 a^* 、 b^*),通过分析色度与成分含量之间的相关性以初步阐明成分动态变化规律,为酸枣仁的炮制工艺优化、饮片质量控制和炮制机制研究提供依据。

1 材料

1.1 主要仪器

本研究所用主要仪器包括: Thermo Scientific Vanquish Flex 型 UPLC 系统(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)、ST60 型紫外分光测色仪(广东三恩时科技有限公司)、KQ-300DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、KDC-16H 型高速离心机(科大创新股份有限公司)、FL-1800A 型数控封闭电炉(深圳市鼎鑫宜实验设备有限公司)、DFY-500 型摇摆式多功能高速粉碎机(温州顶历医疗器械有限公司)、BP211D 型电子天平(德国 Sartorius 公司)。

1.2 主要药品与试剂

酸枣仁(批号 2502056,产地山东省济宁市)购自安徽协和成药业饮片有限公司,经安徽中医药大学第一附属医院韩光磊主任中药师鉴定为真品。腺苷对照品(批号 DSTDX004701)、木兰花碱对照品(批号 DSTDM000402)、斯皮诺素对照品(批号 DST240412-060)、6''-阿魏酰斯皮诺素对照品(批号 DST230720-013)、酸枣仁皂苷 A 对照品(批号 DST240514-058)、白

桦脂酸对照品(批号 DSTDB002601)、亚油酸对照品(批号 DST240412-211)、油酸对照品(批号 DST170417-063)均购于成都曼思特生物科技有限公司(纯度均 $\geq 98\%$);乙腈、磷酸为色谱纯,其余试剂均为分析纯,水为屈臣氏蒸馏水。

2 方法与结果

2.1 酸枣仁炮制品的制备

依据 2025 年版《中国药典》(四部)通则“清炒法”,结合本课题组前期优化后的炮制条件^[3],称取 10 份生酸枣仁,每份 30 g,以数控封闭电炉为热源、平底锅为炒制器具,同时使用红外测温仪检测锅底温度。待锅底温度稳定至 125 °C 时,投入酸枣仁并手工翻炒。本课题组前期预实验结果显示,当炒制时间少于 3 min 时,样品形色气味无明显变化;超过 12 min 时,则容易焦化。因此,本研究选择炒制时间为 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 min。将生品以及不同炒制时间点的样品分别标记为 Q0~Q10,所有样品经粉碎处理后,过四号筛,备用。

2.2 酸枣仁主要成分的含量测定

2.2.1 混合对照品溶液的制备

精密称取腺苷等 8 种成分对照品各适量,制备成每 1 mL 含有腺苷 0.042 mg、木兰花碱 0.021 mg、斯皮诺素 0.027 mg、6''-阿魏酰斯皮诺素 0.014 mg、酸枣仁皂苷 A 0.025 mg、白桦脂酸 0.056 mg、亚油酸 0.085 mg、油酸 0.123 mg 的混合对照品溶液。

2.2.2 供试品溶液的制备

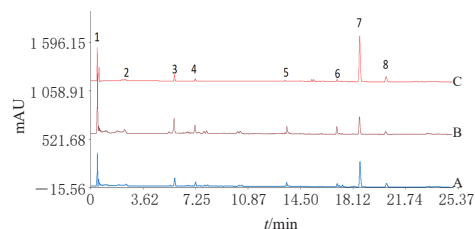
精密称取酸枣仁粉末 0.5 g,置具塞锥形瓶中,精密加入 70% 乙醇 10 mL,称质量;超声(功率 220 W,频率 40 kHz)30 min,冷却,用 70% 乙醇补足失重;摇匀,静置,离心(12 000 r/min)10 min,取上清液,用 0.22 μm 滤膜过滤,取续滤液,即得。

2.2.3 色谱条件

以 ACQUITY UPLC® BEH C₁₈(2.1 mm \times 50 mm, 1.7 μm)为色谱柱、乙腈(A)-0.03% 磷酸(B)溶液为流动相进行梯度洗脱(0~2 min, 10%A; 2~3 min, 10%A \rightarrow 20%A; 3~5.5 min, 20%A; 5.5~10 min, 20%A \rightarrow 25%A; 10~11.5 min, 25%A \rightarrow 70%A; 11.5~20 min, 70%A \rightarrow 85%A; 20~22 min, 85%A \rightarrow 100%A; 22~23 min, 100%A \rightarrow 10%A; 23~25 min, 10%A);流速为 0.35 mL/min;进样体积为 2 μL ;柱温为 30 °C;检测波长为 204 nm。色谱图见图 1。

2.2.4 线性关系考察

精密吸取“2.2.1”项下的混合对照品溶液,分别进样 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 μL ,按“2.2.3”项下色谱条件测



A: 生品供试品溶液; B: 炒制品(Q5)供试品溶液; C: 混合对照品溶液; 1: 腺苷; 2: 木兰花碱; 3: 斯皮诺素; 4: 6''-阿魏酰斯皮诺素; 5: 酸枣仁皂苷 A; 6: 白桦脂酸; 7: 亚油酸; 8: 油酸。

图 1 生、炒酸枣仁与混合对照品溶液的 UPLC 图

定,记录各成分峰面积。以进样量(X)为横坐标、峰面积(Y)为纵坐标,绘制标准曲线。结果表明,各成分在各自进样量范围内与峰面积呈良好的线性关系。结果见表 1。

表 1 8 种成分的线性回归方程

成分	标准曲线	线性范围/ μg	r
腺苷	$Y=4.5228X+0.2774$	0.0210~0.2100	0.9993
木兰花碱	$Y=1.0962X+0.4602$	0.0105~0.1050	0.9993
斯皮诺素	$Y=1.8558X+0.1498$	0.0135~0.1350	0.9992
6''-阿魏酰斯皮诺素	$Y=0.7554X-0.1197$	0.0070~0.0700	0.9993
酸枣仁皂苷 A	$Y=0.1932X+0.0245$	0.0125~0.1250	0.9999
白桦脂酸	$Y=1.0101X-0.0438$	0.0280~0.2800	0.9996
亚油酸	$Y=26.0180X+0.0380$	0.0425~0.4250	0.9995
油酸	$Y=3.6877X-0.1944$	0.0615~0.6150	0.9998

2.2.5 精密度考察

取 Q5 号样品粉末,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,按“2.2.3”项下色谱条件重复进样测定 6 次,记录腺苷等 8 种成分的峰面积。结果显示,腺苷、木兰花碱、酸枣仁皂苷 A、斯皮诺素、6''-阿魏酰斯皮诺素、白桦脂酸、油酸、亚油酸(“2.2.6”~“2.2.9”中顺序同)峰面积的 RSD 分别为 0.19%、1.53%、0.32%、0.48%、2.30%、1.31%、0.33%、1.27%(n 均为 6),表明该方法精密度良好。

2.2.6 重复性考察

取 Q5 号样品粉末,按“2.2.2”项下方法平行制备 6 份供试品溶液,按“2.2.3”项下色谱条件进样测定,记录峰面积,按外标法分别计算腺苷等 8 种成分的含量。结果显示,各成分含量的 RSD 分别为 0.27%、0.19%、0.15%、0.13%、0.11%、0.09%、0.08%、0.07%(n 均为 6),表明该方法重复性良好。

2.2.7 稳定性考察

精密吸取 Q5 号样品粉末的供试品溶液适量,分别于室温下放置 0、4、8、12、16、24 h 时按“2.2.3”项下色谱条件进样测定,记录腺苷等 8 种成分的峰面积。结果显示,各成分峰面积的 RSD 分别为 0.56%、2.86%、0.40%、0.69%、2.04%、2.41%、0.31%、1.84%(n 均为 6),表明供试品溶液在室温下放置 24 h 内稳定性良好。

2.2.8 加样回收率考察

精密称取 Q5 号样品粉末 6 份, 每份约 0.25 g, 分别按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液。每份溶液中定量加入与样品中成分含量相当的对照品溶液, 用 0.22 μm 滤膜滤过, 按“2.2.3”项下色谱条件进样测定, 记录各成分峰面积, 计算腺苷等 8 种成分的加样回收率。结果显示, 上述 8 种成分的平均加样回收率分别为 104.5%、96.8%、104.2%、104.8%、95.30%、102.70%、104.6%、98.5%, RSD 分别为 2.1%、2.8%、1.9%、2.3%、2.4%、2.1%、2.5%、2.7% (n 均为 6), 表明该方法准确度良好。

2.2.9 样品含量测定

分别取酸枣仁生品及不同炒制时间点样品, 按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液, 按“2.2.3”项下色谱条件进样测定, 记录各成分峰面积, 并采用外标法分别计算腺苷等 8 种成分的含量。每份样品连续测定 3 次, 取平均值。各成分含量变化趋势见图 2。

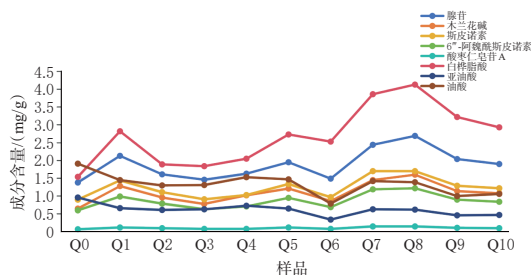


图2 不同炒制时间点酸枣仁中腺苷等 8 种成分的含量变化趋势图

2.3 酸枣仁生品及不同炒制时间点样品的色度测定

使用紫外分光测色仪, 选择 350~750 nm 为检测波长范围, 观察角度选为 10°, 光源选择 D65。仪器经黑白校准后, 将酸枣仁生品及不同炒制时间点样品粉末置入测色皿中, 铺平、压实且使其底部完全不透光(厚度为 2 mm 左右), 记录色度值(L*、a*、b*)。每份样品连续测定 3 次, 取平均值, 并按照公式 $E^*ab = \sqrt{L^{*2} + a^{*2} + b^{*2}}$ 计算总色度值 E*ab, 结果见表 2。运用 Origin 2024 软件绘制色度值的变化趋势图, 见图 3。

由表 2、图 3 可知, 随着炒制时间的延长, L* 整体呈下降趋势, 说明酸枣仁炒制后颜色变暗; a* 整体呈缓慢上升趋势, 说明酸枣仁炒制后颜色更偏向红色; b* 整体变化不明显; E*ab 整体呈下降趋势, 说明酸枣仁炒制后颜色加深。

2.4 酸枣仁中腺苷等 8 种成分含量与色度值的相关性分析

2.4.1 8 种成分含量与色度值的 Pearson 相关性分析

将酸枣仁生品及不同炒制时间点样品的色度值

表 2 酸枣仁生品及不同炒制时间点样品的色度值

炒制时间/min	炒制温度/°C	色度			
		L*	a*	b*	E*ab
0(生品)	—	72.50	3.16	15.06	74.12
3	125	69.62	4.17	15.87	71.53
4	125	69.89	3.92	15.79	71.76
5	125	70.50	4.18	15.86	72.38
6	125	69.90	4.41	16.01	71.85
7	125	69.84	4.03	15.24	71.60
8	125	70.34	3.78	15.79	72.19
9	125	69.59	4.19	15.34	71.38
10	125	69.51	4.16	14.92	71.21
11	125	69.85	4.54	15.61	71.72
12	125	69.88	4.35	15.05	71.61

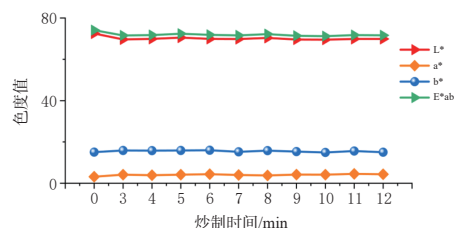
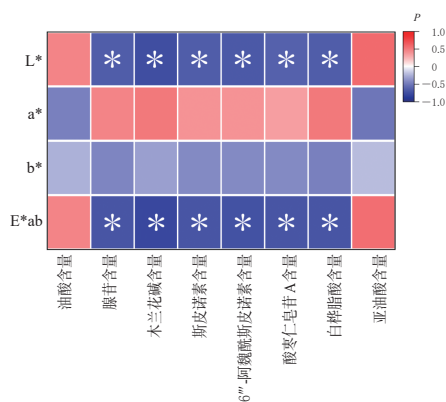


图 3 酸枣仁在不同炒制时间点的色度值变化趋势

(L*、a*、b*、E*ab)与上述 8 种成分的含量数据导入 Origin 2024 软件, 绘制 Pearson 相关性热图, 见图 4。从图 4 中可以看出, 腺苷、斯皮诺素、6'''-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷 A、白桦脂酸和木兰花碱的含量与 L*、E*ab 均呈现出显著负相关 ($P < 0.05$); 该结果显示, 随着炒制时间的延长, 色度值 L*、E*ab 的变化与酸枣仁中腺苷、木兰花碱、斯皮诺素、6'''-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷 A、白桦脂酸含量的变化具有较强的相关性, 而与亚油酸、油酸含量的变化无显著相关性。



*: $P \leq 0.05$ 。

图 4 酸枣仁中腺苷等 8 种成分含量与色度值的 Pearson 相关性热图

2.4.2 8 种成分含量与色度值的多元线性回归分析

采用 SPSS 26.0 软件进行多元线性回归分析。以腺苷、木兰花碱、斯皮诺素、6'''-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷 A、白桦脂酸、亚油酸、油酸的含量为因变量, 色度值 (L*、a*、b*) 为自变量, 通过回归模型的方差分析判断整

体回归效应的显著性,并以此评估色度值对上述8种成分含量的影响,结果见表3。

表3 酸枣仁中8种成分含量的方差分析结果

成分	模型	平方和	自由度	均方	F	P
腺苷	回归	1.339	3	0.446	7.075	0.016
	残差	0.442	7	0.063		
木兰花碱	回归	0.653	3	0.218	10.284	0.006
	残差	0.148	7	0.021		
斯皮诺素	回归	0.619	3	0.206	6.739	0.018
	残差	0.214	7	0.031		
6''-阿魏酰斯皮诺素	回归	0.348	3	0.116	8.319	0.010
	残差	0.098	7	0.014		
酸枣仁皂苷A	回归	0.006	3	0.002	7.187	0.015
	残差	0.002	7	0.000		
白桦脂酸	回归	5.564	3	1.855	8.484	0.010
	残差	1.530	7	0.219		
亚油酸	回归	0.089	3	0.030	1.238	0.366
	残差	0.168	7	0.024		
油酸	回归	0.230	3	0.077	0.806	0.529
	残差	0.667	7	0.095		

当以L*、a*、b*为自变量时,腺苷、木兰花碱、斯皮诺素、6''-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷A、白桦脂酸、亚油酸、油酸的含量与以上色度值模型的R²分别为0.752、0.815、0.743、0.781、0.755、0.784、0.347、0.257,表明上述8种成分的含量与L*、a*、b*的模型拟合程度分别为75.2%、81.5%、74.3%、78.1%、75.5%、78.4%、34.7%、25.7%。亚油酸、油酸含量验证回归式的F分别为1.238、0.806,P>0.05,说明亚油酸、油酸含量与色度值所构成的多元线性回归方程不具有统计学意义;腺苷、斯皮诺素、6''-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷A、白桦脂酸、木兰花碱含量验证回归式的F分别为7.075、6.739、8.319、7.187、8.484、10.284,P<0.05,说明上述6种成分含量与色度值所构成的多元线性回归方程具有统计学意义。以上结果表明,腺苷、木兰花碱、斯皮诺素、6''-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷A、白桦脂酸的含量受酸枣仁粉末色度值的影响较大,可通过分析酸枣仁粉末色度值,初步预测该药材中上述6种成分的含量。腺苷等6种成分含量与色度值的回归方程见表4。

表4 腺苷等6种成分含量与色度值的回归方程

成分	回归方程
腺苷	$Y=39.354-0.393L^*-0.036a^*-0.629b^*$
木兰花碱	$Y=29.964-0.032L^*-0.120a^*-0.341b^*$
斯皮诺素	$Y=31.017-0.038L^*-0.190a^*-0.388b^*$
6''-阿魏酰斯皮诺素	$Y=23.817-0.255L^*-0.167a^*-0.281b^*$
酸枣仁皂苷A	$Y=3.234-0.035L^*-0.026a^*-0.038b^*$
白桦脂酸	$Y=110.743-1.070L^*+0.437a^*-2.144b^*$

2.5 酸枣仁中腺苷等8种成分含量与色度值的多元统计分析

2.5.1 8种成分含量与色度值的主成分分析

将酸枣仁生品与不同炒制时间点样品(Q0~Q10)

中腺苷等8种成分的含量和色度值数据导入SPSS 26.0软件,采用主成分分析(principal component analysis, PCA)法(以特征值大于1为标准)提取主成分,得到前2个主成分的累计方差贡献率为86.96%,表明这2个主成分可以反映原始变量的大部分信息。其中,第1主成分主要反映腺苷、木兰花碱、斯皮诺素、6''-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷A、白桦脂酸、L*、a*、E*ab的信息;第2主成分主要反映亚油酸、油酸、b*的信息。由前2个主成分建立坐标系,得到不同炒制时间点酸枣仁样品的PCA得分散点图(图5)。图5中显示,酸枣仁生品与不同炒制时间点样品可明显聚为2类:Q0聚为一类,Q1~Q10聚为一类。

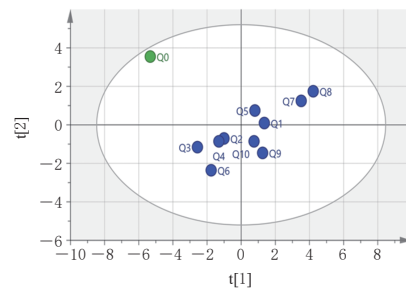


图5 11份酸枣仁样品中8种成分含量与色度值的PCA得分散点图

2.5.2 8种成分含量与色度值的聚类热图分析

将11份酸枣仁样品(Q0~Q10)中腺苷等8种成分的含量和色度值数据导入Origin 2024软件进行聚类热图分析(cluster heatmap analysis, CHA),结果见图6。从图6中树状结构可以看出,Q0聚为一类,Q1~Q10聚为一类;当炒制进程推进至Q7、Q8阶段时,腺苷、木兰花碱、斯皮诺素等特征成分显著富集(对应CHA中正关联值,蓝色区域),而油酸、亚油酸等成分含量同步降低(对应CHA中负关联值,紫色区域),由此推测Q7、Q8可作为判断炮制终点的特征样品。该聚类结果与PCA结果较为一致,说明酸枣仁炮制品的色度值与其成分含量可能存在一定的相关性,且在Q7、Q8即炒制9~10 min时其关联程度最高。

2.5.3 8种成分含量与色度值的偏最小二乘判别分析

使用SIMCA 13.0软件对11份酸枣仁样品中腺苷等8种成分的含量和色度值进行偏最小二乘判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)并绘制变量重要性投影(variable importance in projection, VIP)得分图(图7、图8)。模型拟合参数显示,R²X=0.948,R²Y=0.950,Q²=0.836,均大于0.5,说明该模型解释能力和预测能力均较强,拟合效果良好。为防止所建立的

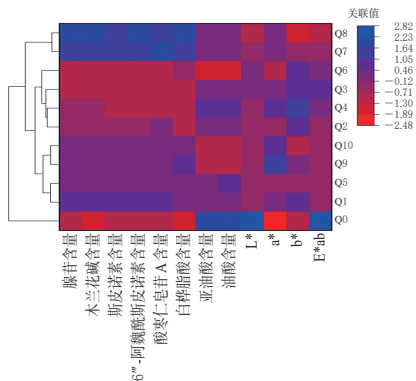


图6 11份酸枣仁样品中8种成分含量与色度值的CHA PLS-DA模型过拟合而影响结果的准确性,本研究采用200次置换检验进行内部验证(图9)。结果显示,图9中右上角置换后的 R^2 和 Q^2 的纵坐标值均高于左边的 R^2 和 Q^2 值,且回归线的斜率为正值;同时, Q^2 值较高且 Q^2 值与 R^2 值接近,表明模型稳健,未出现过拟合现象,预测结果可靠。

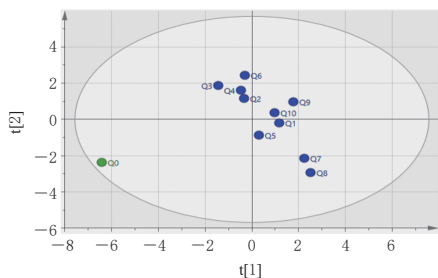


图7 11份酸枣仁样品中8种成分含量与色度值的PLS-DA得分图

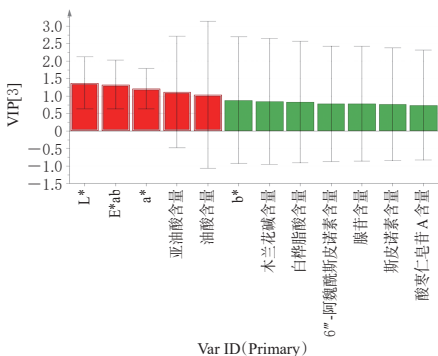


图8 11份酸枣仁样品中8种成分含量与色度值的VIP得分图

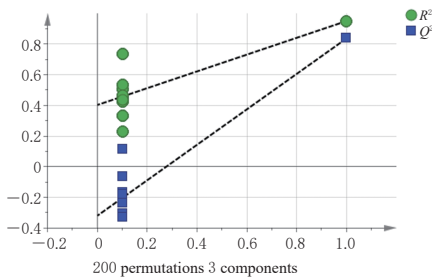


图9 200次随机置换的交叉验证图

由图7、图8可以看出,酸枣仁不同炒制时间点样品可聚为2类,与图6的CHA结果一致。通过VIP得分图,可直观呈现腺苷等8种成分含量及色度值对生酸枣仁与不同炒制时间点酸枣仁分类权重的大小, L^* 、 E^*ab 、 a^* 、油酸含量、亚油酸含量的VIP值 >1 ,说明 L^* 、 E^*ab 、 a^* 、油酸含量、亚油酸含量是影响不同炒制时间点酸枣仁颜色与质量的主要差异性参数。

3 讨论

3.1 色谱条件的优化

本研究对UPLC条件进行了优化,通过全波长扫描,选择204 nm为检测波长,该波长下色谱峰数量丰富、峰形良好且分离度较好;综合峰形、分离效果与分析时间,确定流速为0.35 mL/min,柱温为30 °C;综合考虑峰形、峰数、分离度、基线稳定性及分析周期,最终在多款色谱柱中,选用了ACQUITY UPLC®BEH C₁₈色谱柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm)。优化后的色谱条件总体较为理想。

3.2 酸枣仁炒制过程中成分含量的变化与药效的关联

研究表明,酸枣仁中黄酮类、皂苷类及挥发油类成分均具有镇静催眠作用^[9]。斯皮诺素可通过5-羟色胺受体系统增强戊巴比妥的催眠效果;酸枣仁皂苷A可通过影响γ-氨基丁酸代谢加快入睡、延长睡眠时间;挥发油中成分可在体内酰化生成内源性睡眠诱导物油酰胺,调节慢波睡眠^[9]。本研究选取8种与酸枣仁药效和质量密切相关的指标成分进行研究,其中斯皮诺素与酸枣仁皂苷A是2025年版《中国药典》规定的酸枣仁含量测定指标成分;亚油酸与油酸属于其所含的脂肪油类成分,含量高且受炮制温度影响较为明显;腺苷、木兰花碱、6''-阿魏酰斯皮诺素及白桦脂酸与酸枣仁镇静安神、抗炎等药效关联较强。因此,对上述8种指标成分含量变化进行检测,更能够反映该药材炮制工艺和质量的差异。UPLC法含量测定结果表明,腺苷、木兰花碱、斯皮诺素、6''-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷A及白桦脂酸的含量在炒制后均高于生品,油酸与亚油酸的含量随炒制时间延长而降低。酸枣仁炒制后,可升高镇静安神相关活性成分含量,降低脂肪油类成分含量,从而协同增强了其镇静催眠作用。通过PLS-DA发现,亚油酸和油酸是酸枣仁炮制过程中的关键质量指标,这表明二者可作为评估酸枣仁炮制终点的重要参考依据。

3.3 酸枣仁主要成分含量与色度值的相关性

本研究中的色度值测定结果显示,随着炒制时间的延长, L^* 和 E^*ab 下降,而 a^* 缓慢上升。基于PLS-DA,

L*、E*ab及a*是酸枣仁炮制过程中的重要颜色指标,表明色度值L*、E*ab、a*可客观、精确地反映传统工艺里关于外观火候的经验性描述,同时为“炒至颜色变深”这一传统认知提供了科学的量化依据。Pearson相关性分析结果显示,腺苷、斯皮诺素、6"-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷A、白桦脂酸、木兰花碱的含量与L*、E*ab呈显著负相关($P<0.05$),揭示了炮制过程中由美拉德反应等引起的颜色加深,可能与化学成分的转化或降解相关,这为基于颜色变化判别炮制终点,从而得到质量均一的炮制品提供了依据。线性回归分析结果显示,酸枣仁中腺苷、木兰花碱、斯皮诺素、6"-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷A及白桦脂酸的含量均受粉末色度值的影响。这表明上述成分的含量变化在很大程度上能够通过颜色指标予以表征,并可借助回归方程实现利用酸枣仁粉末色度值对多种活性成分含量的初步预测。

3.4 酸枣仁炮制终点的判定

PCA与CHA结果清晰地区分了酸枣仁生品与炒制品。炒制9~10 min样品的L*、a*、b*、E*ab均值分别为69.55、4.18、15.13、71.30,与生品色度值(分别为72.50、3.16、15.06、74.12)相比已发生变化,且L*与E*ab降至最低并趋于稳定,a*值维持在较高水平且变化平缓,此时样品色泽加深稳定且未出现过度炒制现象,符合2025年版《中国药典》中“色微变深”的炮制要求。样品中腺苷、木兰花碱、酸枣仁皂苷A、斯皮诺素、6"-阿魏酰斯皮诺素、白桦脂酸的含量在炒制9~10 min时趋于峰值,随后开始下降,而亚油酸、油酸的含量在此时间区间趋于平稳。综上,炒制9~10 min可视为酸枣仁较为合理的炮制时间点,但后续仍需结合药效学实验进一步验证。

4 结语

本文通过量化分析酸枣仁在不同炒制时间下成分含量、色度值的变化,明确了其生品与不同时间点炒制品之间的颜色和指标成分含量的差异,建立了融合外观

特征(色度)、内在成分(化学组成)的关联性分析方法,并据此筛选出酸枣仁最佳炒制时间范围为9~10 min。优化后的炮制参数和质量评价方法,可为酸枣仁炒制工艺研究及质量控制提供参考。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 2025年版. 北京:中国医药科技出版社,2025:394.
- [2] 赵倩,李劲草,黄婷,等. 经典名方天王补心丹治疗失眠的研究现状[J]. 中国药房,2022,33(18):2295-2298,2304.
- [3] WU Y S, SUN L J, MA Y M, et al. Decoding multicomponent crosstalk: integrated pharmacodynamic-pharmacokinetic network of sour jujube seed[J]. Chin Med, 2025, 20(1):195.
- [4] FAN L L, GU C W, JIANG Y, et al. Screening of different chemical components of sedative and hypnotic effects of Ziziphi Spinosae Semen before and after frying and determination of the Q-Marker[J]. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci, 2022, 1207:123349.
- [5] 蔡铭,陈林霖,徐波,等. 酸枣仁炮制前后镇静催眠作用比较研究[J]. 中国药理学通报,2024,40(5):984-991.
- [6] 杜晨晖,衡依然,李泽,等. 酸枣仁炮制的历史沿革及现代研究进展[J]. 中国中药杂志,2022,47(10):2572-2583.
- [7] 杨琳琳,辛洁萍,李千,等. 乌梅炭炮制过程中颜色与内在质量的相关性及其炮制终点研究[J]. 中国药房,2023,34(3):289-293.
- [8] XUE Z J, WANG N, YU X L, et al. Sour jujube seed: a review of active components from traditional use to modern innovations[J]. Food Biosci, 2026, 79:108755.
- [9] 丁灵,王欣,上官惠子,等. 酸枣仁的化学成分及治疗失眠的作用机制研究进展[J]. 现代中医药,2025,45(3):14-23.

(收稿日期:2025-12-30 修回日期:2026-04-16)

(编辑:胡晓霖)